для высшей школы

Д. А. Фридрихсберг

Курс коллоидной химии

Д.А.Фридрихсберг

Курс коллоидной химии

**Издание второе,
переработанное и дополненное**

*Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
химических факультетов
университетов*

Київський
Університет
Уч. Б/б-КА

*Ленинград·"ХИМИЯ"
Ленинградское отделение
1984*

541
Ф885
УДК 541.18(07)

Фридрихсберг Д. А.

Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов.—2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1984. — 368 с., ил.

Второе издание (1-е изд. 1974 г.) курса коллоидной химии переработано в соответствии с новейшими достижениями науки о коллоидах. Изложены общие закономерности физикохимии дисперсных систем и поверхностных явлений, учение о поверхностных силах и адсорбции, устойчивости дисперсных систем, физическая химия высокомолекулярных соединений, мицеллообразование, свойства порошков, суспензий, эмульсий, поверхностных пленок и аэрозолей.

Предназначен студентам вузов. Полезен научным и инженерно-техническим работникам химической, металлургической, горно-обогатительной, силикатной, легкой, пищевой, фармацевтической и других отраслей промышленности.

368 стр., 121 рис., 13 табл., список литературы — 32 названия

Рецензенты: кафедра коллоидной химии МГУ (зав. кафедр. чл.-корр. АПН СССР проф. *Е. Д. Щукин*); засл. деят. науки и техн. РСФСР проф. докт. хим. наук *И. С. Лавров*

Дмитрий Александрович Фридрихсберг

Курс коллоидной химии

Редактор *В. А. Станкевич*
Техн. редактор *Л. Ю. Щукина*
Корректор *М. З. Басина*

ИБ № 1541

Сдано в набор 20.01.84. Подписано в печать 03.07.84. М-11177. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 23,0. Усл. кр.-отт. 23,0. Уч.-изд. л. 28,0. Тираж 34 000 экз. Зак. 36. Цена 1 р. 20 к. Изд. № 2264.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение 191186, г. Ленинград, Л-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Ф $\frac{1805000000-038}{050(01)-84}$ 38—84

© Издательство «Химия», 1974
© *Издательство «Химия», 1984, с изменениями*

От автора 6

Глава I. **Коллоидное состояние вещества** 6

I. 1 Специфика свойств дисперсных систем 6
I. 2. Принципы классификации дисперсных систем 11
Классификация по дисперсности 11
Классификация по агрегатному состоянию 12
Классификации по структуре 14
Классификация по межфазному взаимодействию 15
Суспензоиды и молекулярные коллоиды (классификация по фазовой различимости) 15
I. 3. Исторический обзор. Значение современной коллоидной химии . . . 17

Глава II. **Получение и очистка дисперсных систем** 21

II. 1. Диспергационные методы 22
II. 2. Конденсационные методы 23
Физическая конденсация 24
Химическая конденсация 24
II. 3. Очистка дисперсных систем 26

Глава III. **Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем** 27

III. 1. Броуновское движение 27
III. 2. Осмос 30
III. 3. Диффузия 32
III. 4. Седиментация суспензий и седиментационно-диффузионное равновесие коллоидных частиц 34

Глава IV. **Оптические свойства дисперсных систем** 38

IV. 1. Рассеяние света 38
IV. 2. Поглощение света и окраска золей 41
IV. 3. Ультрамикроскопия и электронная микроскопия 42
IV. 4. Оптические свойства золей с несферическими частицами 43

Глава V. **Основы термодинамического описания поверхностных явлений** . . 44

V. 1. Термодинамические функции поверхностного слоя 45
V. 2. Поверхностная энергия 51
V. 3. Смачивание 54
V. 4. Флотация 57
V. 5. Капиллярное давление 60
V. 6. Изменение уровня жидкостей в капиллярах 62
V. 7. Химический потенциал и давление пара у искривленных поверхностей . 64
V. 8. О применимости правила фаз к дисперсным системам 68

Глава VI. **Адсорбция на границе раствор — газ** 72

VI. 1. Уравнение адсорбции Гиббса 72
VI. 2. Адсорбция электролитов 76
VI. 3. Значение уравнения Гиббса 77
VI. 4. Поверхностная активность 78
VI. 5. Изотерма адсорбции Лэнгмюра и закон действия масс 80
VI. 6. Работа адсорбции. Правило Траубе 85
VI. 7. Уравнение состояния поверхностного слоя разбавленных растворов . . 87

Глава VII. **Поверхностные пленки нерастворимых веществ** 89

VII. 1. Типы поверхностных пленок 89
VII. 2. Газообразные пленки 94
VII. 3. Сплошные пленки 97

VII. 4. Некоторые направления в исследовании пленок 100
Химические реакции в поверхностных пленках 100
Многокомпонентные пленки 101
Пленки полимеров и белков 102
Использование пленок 103
VII. 5. Водные пленки на твердых поверхностях 104
VII. 6. Неводные пленки на твердых поверхностях. Смазывающее действие 105

Глава VIII. **Адсорбция на поверхности твердых тел. Теплоты адсорбции и смачивания** 109

VIII. 1. Основные понятия 109
VIII. 2. Теплоты физической адсорбции и смачивания 111
VIII. 3. Теплоты хемосорбции 116
VIII. 4. Динамика адсорбционного процесса 119

Глава IX. **Адсорбционные силы у поверхности твердого тела** 124

IX. 1. Твердая поверхность 124
IX. 2. Хемосорбционные силы; их роль в гетерогенном катализе 128
IX. 3. Силы физической адсорбции 132

Глава X. **Теории адсорбции газов и паров твердыми телами** 136

X. 1. Основные положения 136
X. 2. Теория Лэнгмюра 137
X. 3. Потенциальная теория Поляни 140
X. 4. Капиллярная конденсация 142
X. 5. Развитие представлений о многослойной адсорбции 144
Теория БЭТ 144
Развитие представлений о капиллярной конденсации 148
Поляризационная теория 149
Характеристическая изотерма 150
X. 6. Состояние вещества в поверхностном слое и развитие представлений о мономолекулярной адсорбции 152
X. 7. Адсорбенты и их характеристики 157

Глава XI. **Адсорбция на границе твердое тело — жидкость (адсорбция из растворов)** 162

XI. 1. Адсорбция чистых жидкостей. Граничные слои. Классификация явлений адсорбции из растворов 162
XI. 2. Адсорбция неэлектролитов (молекулярная адсорбция) 164
XI. 3. Адсорбция электролитов 166
Возникновение двойного электрического слоя 167
Ионный обмен 172

Глава XII. **Двойной электрический слой и электроповерхностные явления** . 178

XII. 1. Электрокапиллярные явления 179
XII. 2. Теории двойного электрического слоя 181
Классическая теория Гуи — Чэпмена 182
Модифицированная теория Гуи 185
Теория специфической адсорбции Штерна. Представления Грэма 185
Некоторые следствия теории ДЭС 188
XII. 3. Электрокинетические явления 192
Качественное рассмотрение 192
Электроосмос 194
Электрофорез 197
Потенциал и ток течения 201
Потенциал и ток оседания 205
XII. 4. Электрокинетический потенциал 206
XII. 2. Теории двойного электрического слоя 209
ζ-Потенциал 210
Поверхностная проводимость 211

Перенос ионов и концентрационная поляризация 215
XII. 6. Поляризованный двойной слой 219
XII. 7. Некоторые неравновесные электрокинетические явления 224
Капиллярный осмос и диффузнофорез 224
Электрооптические явления 226

Глава XIII. **Устойчивость дисперсных систем** 228

XIII. 1. Основные положения 228
XIII. 2. Коагуляция типично гидрофобных коллоидов 232
XIII. 3. Кинетика быстрой коагуляции. Теория Смолуховского 237
XIII. 4. Теория устойчивости гидрофобных коллоидов ДЛФО 240
XIII. 5. Кинетика медленной коагуляции. Теория Н. Фукса 248
XIII. 6. Адсорбционно-сольватный барьер 249
XIII. 7. Обратимость коагуляции. Пептизация 252
XIII. 8. Устойчивость дисперсных систем в неравновесных условиях . . . 255
XIII. 9. Примеры коагуляции. Образование почв 257

Глава XIV. **Структурно-механические свойства дисперсных систем** 258

XIV. 1. Структурированные системы. Цели и методы их исследования . . . 258
XIV. 2. Вязкость и упруго-пластические свойства дисперсных систем 265
XIV. 3. Образование и разрушение структурированных систем 273
XIV. 4. Пернодические коллоидные структуры (ПКС) 276

Глава XV. **Эмульсии. Пены. Аэрозоли** 278

XV. 1. Разбавленные и концентрированные эмульсии 278
XV. 2. Высококонцентрированные эмульсии, пены и свободные пленки . . 285
XV. 3. Аэрозоли 289
Общая характеристика 289
Электрические свойства 291

Глава XVI. **Коллоидно-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов (молекулярные коллоиды)** 294

XVI. 1. Строение и свойства ВМС 294
XVI. 2. Взаимодействие ВМС с растворителем 299
XVI. 3. Растворы ВМС 303
XVI. 4. Высокомолекулярные электролиты (полиэлектролиты) 307
XVI. 5. Адсорбция ВМС 315

Глава XVII. **Мицеллярные системы** 316

XVII. 1. Мицеллообразование 317
XVII. 2. Строение мицелл 322
Мицеллы ПАВ в водных растворах 322
Мицеллообразование в неводных средах 325
XVII. 3. Современные аспекты использования мицелл 325

Глава XVIII. **Коллоидно-химические основы охраны природной среды** . . 330

XVIII. 1. Спонтанное и принудительное разрушение дисперсий 331
XVIII. 2. Механические методы разрушения дисперсий 333
XVIII. 3. Применение ортокинетической гетерокоагуляции для разделения дисперсий 334
Микрофлотация и фильтрование 334
Микрофлотация как ортокинетическая гетерокоагуляция 335
Фильтрование как контактная коагуляция 338
XVIII. 4. Применение коагулянтов и флокулянтов 340
XVIII. 5. Электрофильтрование 344
XVIII. 6. Обратный осмос и динамические мембраны 347
XVIII. 7. Методы разрушения аэрозолей 351
Заключение 355
Литература 357
Указатели 358

ОТ АВТОРА

Со времени выхода в свет первого издания прошло десять лет. Второе, переработанное и дополненное издание учитывает главные направления и перспективы современной коллоидной химии. Основу составляет лекционный курс коллоидной химии для студентов химического факультета Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова, соответствующий утвержденной программе. Внимание преимущественно сосредоточено на разделах, наиболее существенных для «коллоидно-химического» восприятия мира, необходимого, по мнению автора, для всех лиц, специализирующихся в области химии и многих других дисциплин, соприкасающихся с коллоидным состоянием материи и дисперсными системами.

Такими основными разделами автор считает поверхностные явления и адсорбцию, в частности, электроповерхностные явления, устойчивость и структурообразование в дисперсных системах и учение о поверхностно-активных веществах.

В поисках общности свойств систем различного типа и единства различных форм выражения явлений автор пытается вскрыть причинные связи, необходимые для обобщения установленных и обнаружения новых закономерностей.

В этом издании увеличено число библиографических ссылок, что может быть использовано научными и инженерно-техническими работниками для углубленного изучения ряда вопросов. Ввиду включения нового материала, для сохранения целесообразного объема автор счел возможным сократить некоторые математические операции в ходе выводов; однако во всех случаях исходные положения, граничные условия, путь доказательства и обсуждение результатов были сохранены со ссылкой на авторитетный источник.

Автор пользуется счастливой возможностью высказать искреннюю и глубокую признательность своим соавторам: С. С. Духину, написавшему гл. XVIII, а также разделы XII.6, XII.7 и XIII.8; М. П. Сидоровой, написавшей гл. XVII и принявшей участие в переработке всех разделов, а также рецензентам — И. С. Лаврову и коллективу кафедры коллоидной химии МГУ во главе с Е. Д. Щукиным за весьма ценные замечания. Автор благодарен Л. Р. Гудкину, М. Л. Сидоровой, Н. В. Котовой и Е. С. Ростовщиной за большую работу над рукописью и ее оформлением.

Ленинград, 1983 г.

Глава I

КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. СПЕЦИФИКА СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Современная коллоидная химия — учение о высокораздробленном состоянии вещества — с полным правом может быть названа наукой о коллоидах* и поверхностях. Основной коллоидно-химической характеристикой является дисперсность, т. е. рассеянность (раздробленность) вещества.** Конечно, в широком смысле слова дисперсность на молекулярном уровне, атомном, ядерном и т. д. присуща любому веществу и представляет собой зернистость материи. В коллоидной химии понятие дисперсности простирается на широкую область размеров тел: от бóльших, чем простые молекулы, до видимых невооруженным глазом, т. е. от 10^{-7} до 10^{-2} см.

Эта область охватывает коллоидное состояние, в котором не только могут быть, но обычно и существуют все реальные тела. Поэтому следует говорить о *коллоидном состоянии* как *о всеобщем особом состоянии материи.* Главная черта этого особого состояния — ведущая роль поверхностных явлений. Действительно, дробя, измельчая любое твердое тело, мы непрерывно увеличиваем его суммарную поверхность, сохраняя неизменными суммарный объем и массу. Таким образом, по мере роста дисперсности увеличивается и удельная поверхность, приходящаяся на единицу массы: $s_0 = s/m$, достигая в коллоидной области весьма больших значений — сотен м^2/г.

Высокая дисперсность и огромная поверхность характерны не только для множеств малых частиц, диспергированных в жидкой, твердой или газообразной средах (свободнодисперсные системы), но и для тел, пронизанных тончайшими порами. К этому, не менее значительному классу дисперсных систем (называемых связнодисперсными) относятся все капиллярно-пористые тела, а именно: почвы, грунты, многие горные породы, поглотители (адсорбенты), катализаторы, спрессованные порошки и т. д.; у активных углей, широко применяемых в качестве поглотителей, удельная поверхность достигает многих сотен и даже тысяч м^2/г. Предельное состояние этого класса дисперсных систем — мембраны[3*], гели

* Коллоид — греч. κολλα (*kolla*) — клей и εiΔοσ (*eidos*) — вид.

** Дисперсность (лат. *dispersus*) — рассеянный, рассыпанный.

[3*] Мембрана более общее понятие, нежели диафрагма. Диафрагмы — это пористые тела (пластинки или порошки), тогда как мембраны — это обычно тонкие эластичные пленки, разделяющие объемные фазы. Однако механизм действия и тех, и других одинаков. Следуя принятой в настоящее время терминологии, мы в дальнейшем используем понятие мембрана.

и студни, в которых сплошная пространственная сетка (матрица) включает ячейки, заполненные жидкостью или газом, по размерам приближающиеся к молекулярным. Дисперсные системы гетерогенны,* состоят из двух (или более) фаз: дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Таким образом, современная коллоидная химия изучает как грубодисперсные системы (например: суспензии, эмульсии, порошки) с размерами частиц более 1 мкм (10^{-4} — 10^{-2} см), так и высокодисперсные или собственно коллоидные системы с размерами, меньшими 1 мкм ($<10^{-6}$ м $= 10^{-4}$ см), а именно: от 1 мкм до 1 нм (10^{-4}—10^{-7} см).

Выделение коллоидной химии как самостоятельной области знания на основании указанного количественного признака может показаться механистическим. Однако такое выделение имеет необходимые и достаточные основания, так как определенной форме соответствует в этой области свое специфическое содержание и именно здесь количественные изменения приводят к возникновению нового качества. Так, коллоидные частицы обладают более интенсивной окраской, большей прочностью и твердостью, чем крупные частицы того же вещества. Многие вещества, практически не растворимые, заметно растворяются в коллоидном состоянии. Наряду с изменениями свойств появляются и совершенно новые, характерные для коллоидного состояния свойства.

Таким образом, новое качество соответствует появлению в коллоидной области новой независимой переменной — дисперсности, функциями которой (обычно экстремальными) становятся все свойства вещества. Увеличение числа переменных усложняет систему. Усложняются и законы, поскольку они являются обобщением свойств. Многие основные законы [например, закон постоянства состава, закон Фарадея, правило фаз (см. далее)] в коллоидной области приобретают совершенно иное звучание.

Это не удивительно, потому что законы физической химии были установлены для идеализированных предельных систем (идеальных газов, бесконечно разбавленных растворов и других моделей) с перспективой дальнейшего их усложнения на пути к реальным условиям. Реальный окружающий нас мир, как и мы сами, состоит из дисперсных систем. Поэтому применение законов химии к реальному миру неизбежно несет на себе отпечаток «коллоидно-химического» своеобразия. Изучение этих качественных особенностей при переходе от химических веществ и предельных систем к реальным телам и материалам и составляет предмет коллоидной химии. *Коллоидную химию можно назвать химией реальных тел.* В этом заключается принципиальное значение, самостоятельность и особая привлекательность коллоидной химии.

Чем же объясняется своеобразие свойств вещества в коллоидном состоянии?

---

* Строго говоря, проявляют диалектическое единство гетерогенности и гомогениости (см. раздел. V. 8).

Прежде всего тем, что в этом состоянии значительная доля от всех молекул или атомов, составляющих вещество, находится на поверхности раздела фаз (например, между твердой и жидкой), эти молекулы являются «особенными» (отличными от других при том же составе) не только по своему положению в несимметричном силовом поле, но и по своему энергетическому состоянию. Действительно, создание новой межфазной поверхности требует затраты работы по разрыву связей, значительная часть которой накапливается в виде избыточной потенциальной энергии здесь же на межфазной границе.

Таким образом, особенные молекулы должны обладать избыточной свободной энергией. Например, для частицы кубической формы с длиной ребра $l = 10^{-4}$ см, на котором помещается ≈ 5000 молекул (считая, что размер молекулы $= 0{,}2$ нм $= 2 \times \times 10^{-8}$ см), доля особенных молекул составляет всего $\sim 0{,}1$ %, но для частицы с $l = 2 \cdot 10^{-7}$ см (на ребре ≈ 10 молекул) доля особенных составит около половины от всех молекул или атомов. Так, в высокодисперсных активных углях из каждых двух атомов углерода один находится на поверхности и может непосредственно взаимодействовать с молекулами другой фазы. Конечно, эта доля при дальнейшем диспергировании начнет опять уменьшаться, поскольку особенными (отличными от других) будут уже «объемные» молекулы, находящиеся в глубине твердой фазы. Наконец, особенных молекул не будет совсем (например, для кубика, состоящего из 8 молекул) и поверхность раздела фаз потеряет физический смысл, так как исчезнет тот объем, «по верху» * которого она располагается.

Следовательно, зависимость доли особенных молекул, удельной поверхности s_0 и поверхностной энергии (U^s) от дисперсности выражается кривой с максимумом. Неограниченное диспергирование гетерогенной дисперсной системы переводит ее в гомогенный молекулярный раствор. Этот переход сочетает единство непрерывности и скачка, как и обратный процесс,— возникновения новой фазы в гомогенной среде, т. е. происходит переход количественных изменений в качественные, характеризуемый, как известно, мерой. Мера определяется той закономерностью, которую объективно отражает наше сознание при исследовании того или иного конкретного коллоидно-химического свойства.

Приведенные соображения дают основу для определения границ области коллоидного состояния; в качестве нижней границы области размеров принято гармоническое соотношение между поверхностью и объемом, отвечающее значительной доле особенных молекул (вблизи максимума кривой), то есть ≈ 1 нм. Верхней границей можно считать ту, где доля особенных молекул еще отличима от нуля и может быть экспериментально обнаружена по изменениям свойств, связанных с особенными молекулами. Например, захват молекул из газовой или жидкой фазы твердой поверхностью

* Смысл слова поверхность — «по верху».

может быть еще аналитически определен. Если считать, что в настоящее время изменения, составляющие 0,1 %, лежат за пределами ошибок опыта, мы придем к значению 1 мкм (в начале XX в. за верхнюю границу принимали 0,1 мкм, что соответствует 1 % точности). Таким образом, область *коллоидного состояния*: 1 нм — 1 мкм; в то же время современная коллоидная химия изучает (как было сказано) и более крупные объекты, поскольку в них обнаруживаются признаки, присущие коллоидным системам.

Неодинаковость, неоднозначность молекул одного химического состава, связаиная с существованием поверхностей раздела, предопределяет замечательное своеобразие свойств дисперсных систем, отличающихся как от молекулярных растворов, так и от крупных тел, где этой неодинаковости не обнаруживается. Увеличение удельной поверхности с ростом дисперсности и, следовательно, возрастание роли поверхностных явлений (происходящих в поверхностных слоях) — основа единства рассмотрения дисперсных систем и поверхностных явлений. Это единство и составляет содержание современной коллоидной химии, определяемой часто как *физикохимия дисперсных систем и поверхностных явлений* (П. А. Ребиндер).

Реальные тела взаимодействуют между собой и с окружающей средой. Поверхность раздела и является той «ареной», на которой «разыгрываются» все межфазные взаимодействия. Поэтому изучение особенных свойств поверхностных слоев необходимо для понимания структуры той совокупности тел, которая составляет реальный мир.

Таким образом, основная и важнейшая особенность коллоидного состояния заключается в том, что значительная доля всей массы и свободной энергии системы сосредоточены в межфазных поверхностных слоях.

Следует отметить также ряд свойств, связанных с этой основной особенностью, но имеющих самостоятельное значение. Так, молекулы, расположенные в поверхностном слое на границе раздела фаз, не только отличаются от объемных, но различаются и между собой.

Поверхность реальной частицы твердого тела состоит из выступов, впадин, участков различной кривизны. Силовое поле и, следовательно, локальные значения поверхностной энергии различны на этих участках; поэтому две системы одного и того же состава с одинаковой удельной поверхностью могут оказаться энергетически неравноценными, и при переходе от обычных физико-химических систем к коллоидному состоянию впервые появляется такое свойство, как невоспроизводимость системы, ее индивидуальность. Например, в технологическом процессе, полностью отработанном и совершенно стандартном, не всегда удается получить равноценные, одинаковые образцы активного угля.

Если дисперсная фаза является жидкой, то в отсутствие внешних сил капельки приобретают сферическую форму. Объясняется это существованием избыточной свободной поверхностной энергии,

Как известно, сфера среди тел любой формы обладает наименьшей поверхностью при данном объеме и процесс образования сфер идет самопроизвольно в соответствии со вторым началом термодинамики. В сферической капле все поверхностные молекулы не различимы между собой, но отличаются от объемных своей ориентацией. Поверхностные слои обычно характеризуются дальним порядком расположения ориентированных молекул (гл. VIII). Эта особенность весьма важна, ибо в результате организации микроструктур в дисперсных системах часто образуются ориентированные макроструктуры.

Избыток свободной энергии делает типичные высокодисперсные системы термодинамически неустойчивыми. Для них характерны самопроизвольные процессы, снижающие этот избыток путем уменьшения дисперсности. При этом система, оставаясь неизменной по химическому составу, изменяет энергетические характеристики и, следовательно, коллоидно-химические свойства. В рассматриваемых процессах, в отличие от химических, система проявляет неустойчивость, изменчивость, высокую лабильность, оставаясь в то же время «сама собой» (сохраняя состав).

Все эти особенности — неполная воспроизводимость, структурообразование и лабильность — имеют огромное значение в процессе эволюции материи к наиболее высокоорганизованной ее форме — жизни. Потенциальные возможности жизненных процессов уже заключены, как в зародыше, в дисперсных системах, из которых построено живое вещество. Коллоидный уровень материи, надмолекулярный или высокомолекулярный, соответствующий «молекулярному уровню» в биологии, является необходимым и неизбежным звеном в процессе эволюции.

Комплексные биологические проблемы, доминирующие в настоящее время в естествознании, решаются в значительной степени на основе физико-химии дисперсных систем. Поэтому изучение коллоидной химии приобретает особенно важное и принципиальное значение для развития науки.

I.2. ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Как и в любой отрасли знания, в коллоидной химии не может быть одного способа классификации, основанного на том или ином единичном признаке. Многообразие свойств дисперсных систем требует совместного применения различных способов, подобно тому, как лишь совокупность проекций дает правильное представление о трехмерном теле.

Классификация по дисперсности

Размер частиц или пор позволяет подразделить дисперсные системы на грубо- и высокодисперсные. Частицы с размерами $< 10^{-7}$ см не относятся к коллоидным и образуют молекулярные или ионные растворы.

Грубодисперсные системы, например, оседающие дисперсии (взвеси) в природных водах, суспензии, эмульсии практически отличаются от высокодисперсных тем, что частицы дисперсной фазы оседают (или всплывают) в гравитационном поле, не проходят через бумажные фильтры и видимы в обычный микроскоп. Частицы высокодисперсных систем проходят через обычные фильтры, но задерживаются ультрафильтрами (например, целлофан, пергамент), практически не оседают (не всплывают) и не видимы в оптический микроскоп.

Отметим, что система приобретает коллоидные свойства даже тогда, когда хотя бы одно из трех измерений находится в указанной области высокой дисперсности. Так, если 1 см^3 вещества раскатать в тонкую пластинку толщиной 10^{-6} см, она приобретает коллоидные свойства, поскольку s_0 (200 м^2/см^3) и U^s становятся весьма значительными. Такие двумерно-протяженные системы имеют большое теоретическое и практическое значение. К ним относятся не только изолированные пленки, но и поверхностные слои на границах фаз в порах катализаторов и поглотителей, в пенах и эмульсиях, в живых клетках и т. п.

Огромный интерес в настоящее время представляют клеточные мембраны, принимающие участие, как недавно выяснилось, в основных жизненных функциях организма. Они обычно состоят из двух (или четырех) ориентированных слоев больших органических молекул. Свойства этих мембран, как и поверхностных слоев, а также свободных пленок, отличаются от свойств разделяемых ими объемных фаз.

Еще более высокими становятся значения s_0 и U^s при вытягивании вещества в тонкую нить. Например, для нити с сечением $10^{-6} \times$ $\times 10^{-6}$ см^2, полученной из 1 см^3 вещества, $s = 400$ м^2.* Такие одномерно-протяженные (фибриллярные) системы также являются предметом изучения коллоидной химии. К ним относятся природные и синтетические волокна, минералы типа асбеста, нервы, мышцы и другие объекты.

Классификация по агрегатному состоянию

В зависимости от агрегатного состояния все дисперсные системы можно разделить на 9 типов (табл. I. 1). Сокращенно тип записывают обычно в виде дроби с индексом (первая буква названия состояния) дисперсной фазы в числителе, и с индексом дисперсионной среды — в знаменателе.

Необходимое условие образования дисперсной системы — ограниченная растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде. Так, системы Г/Г обычно не фигурируют в классификации вследствие неограниченной взаимной растворимости газов.

---

* Длина одной такой нити во много раз превышает расстояние от Земли до Луны.

Таблица 1.1. **Типы дисперсных систем**

№ типа системы	Дисперсная фаза	Дисперсная среда	Обозначение системы	Гип системы	Некоторые примеры
1	Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии	Дисперсии (взвеси) в природных водах, золи металлов в воде, бактерии
2	Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазки, сырая нефть
3	Газообразиая	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пеиа
4	Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы, некоторые сплавы (самоцветы, сталь, чугуи)
5	Жидкая	Твердая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты и некоторые минералы (опал, жемчуг)
6	Газообразиая	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, активные углн
7	Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы)	Табачный дым, угольная, космическая пыль, порошки
8	Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Туман, кучевые облака, тучн
9	Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли

Однако всеобщность коллоидного состояния представляется в настоящее время не только возможной, но и действительной в том смысле, что практически все реальные тела являются дисперсными системами. Так, флуктуации плотности в газообразной гомогенной среде, несмотря на короткое время жизни, представляют собой гетерогенные образования со свойствами дисперсной фазы. Дефекты решеток реальных кристаллов, достигающие коллоидных размеров, также являются дисперсной фазой и коллоидно-химическая интерпретация поведения дефектов успешно проводится в современных работах по физике твердого тела. Чистые жидкости, по-видимому, также не составляют исключения (ассоциаты, жидкие кристаллы). Следовательно, в настоящее время весьма трудно представить себе реальное тело, не обладающее признаками и свойствами дисперсной системы.

В общем случае, высокодисперсные системы называют золями* (гидрозолями, органозолями, аэрозолями — по характеру дисперсионной среды). Грубодисперсные системы типа Т/Ж носят название суспензий, типа Ж/Ж — эмульсий, к типу Т/Г относятся порошки и пыли различного происхождения.

* Золь (нем. *Sole* от *solutio* (лат.) — коллоидный раствор.

Основной признак дисперсионной среды — непрерывность. Так, для пены, содержащей менее 1 % (об.) воды (остальное — воздух), дисперсионной средой является вода, поскольку по водным пленкам можно пройти из любой точки в любую другую, тогда как по воздушной дисперсной фазе непрерывного пути нет. Однако в капиллярно-пористых телах часто обе фазы — и твердый каркас, и совокупность пор — являются непрерывными и одновременно удовлетворяют условию дисперсионной среды. Для них можно писать как Т/Г, так и Г/Т (Т/Ж или Ж/Т).

Табл. I. 1 знакомит нас с основными типами дисперсных систем. Ниже представлены некоторые примеры с указанием наибольшего размера частиц дисперсной фазы:

	Размер
Грунты	
песчаные	>50 мкм
пылеватые	1—50 мкм
Эритроциты крови человека	7 мкм
Кишечная палочка	3 мкм
Вирус гриппа	0,1 мкм—100 нм
Золь Au (синий)	50 нм
Муть в природных водах	10—100 нм
Дым (древесный уголь)	30—40 нм
Золь Au (красный)	20 нм
Вирус ящура	10 нм
Молекула гликогена	10 нм
Золь Au (зародышевый)	3 нм
Тонкие поры угля	1—10 им

Поверхность Венеры покрыта частицами размером 0,1—10 мкм.

Ограниченность классификации по агрегатному состоянию заключается в том, что в случае приближения размеров частиц к молекулярным теряет смысл не только понятие поверхности раздела, но и понятие агрегатного состояния дисперсной фазы. Дело в том, что к отдельной молекуле, даже больших размеров (к макромолекуле), понятие агрегатного состояния неприложимо, так как оно всецело определяется типом коллективного межмолекулярного взаимодействия молекул (состоянием «агрегата» молекул).

Классификация по структуре

Все дисперсные системы можно разделить на 2 класса — свободнодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться свободно (суспензии, эмульсии, золи, в том числе аэрозоли) и связнодисперсные, в которых одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена. К ним относятся капиллярно-пористые тела, называемые часто диафрагмами или капиллярными системами,* мембраны — тонкие пленки, обычно полимерные, проницаемые для жидкостей и газов, гели и студни, пены — жидкие сетки с воздушными ячейками, твердые растворы.

* См. примечание на стр. 7.

Классификация по межфазному взаимодействию

Взаимодействие между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды за счет межмолекулярных сил на границе раздела фаз протекает всегда, но степень его проявления может быть различной.

В зависимости от этого дисперсные системы могут быть *лиофильными* или *лиофобными**. Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, а для вторых — слабое. Это взаимодействие приводит к образованию *сольватных* (*гидратных* в случае воды) *оболочек* из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы, и, как в обычных растворах, называется *сольватацией* (гидратацией).

Лиофильные системы термодинамически устойчивы ($\Delta G \leqslant 0$) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Оно возможно при условии, что возрастание свободной энергии Гиббса ΔG, связанное с увеличением поверхности при диспергировании, компенсируется уменьшением энтальпии в процессе сольватации и ростом энтропии системы за счет поступательного движения образующихся частиц (см. раздел XIII. 1). Так, мыла, многие глины (например, бентонитовая) самопроизвольно «распускаются» в воде, а высокомолекулярные соединения растворяются в «хорошем» (т. е. хорошо взаимодействующим с ними) растворителе до отдельных макромолекул. Системы, в которых самопроизвольного диспергирования не происходит, могут быть названы лиофобными, но лиофилизированными в той или иной степени.

Суспензоиды и молекулярные коллоиды (классификация по фазовой различимости)

Высокополимерные и высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы занимают особое место в коллоидно-химической классификации. Растворы ВМС, являясь, по существу, истинными молекулярными растворами, обладают в то же время многими признаками коллоидного состояния. При самопроизвольном растворении ВМС диспергируются до отдельных макромолекул, образуя гомогенные, однофазные, устойчивые и обратимые системы (например, растворы белка в воде, каучука в бензоле), принципиально не отличающиеся от обычных молекулярных растворов. Однако размеры этих макромолекул являются гигантскими по сравнению с размерами обычных молекул и соизмеримы с размерами коллоидных частиц. Приведенные выше данные показывают, что размеры макромолекул (гликоген) могут быть не меньшими, а иногда большими, чем размеры обычных коллоидных частиц (золь Au) и тонких пор.

---

* Лиофильный [греч. λνω (*lyō*) — растворяю и φιλεω (*phileo*) — [люблю] — любящий растворение; лиофобный [греч. λνω (*lyō*) — растворяю и φοβοζ (*phobos*) — страх] — боящийся растворения.

Поскольку дисперсность существенно влияет на свойства системы, очевидно, что растворы ВМС должны обладать рядом признаков, общих с высокодисперсными гетерогенными системами. Действительно, по многим свойствам (диффузия, задержка на ультрафильтрах, структурообразование, оптические и электрические свойства) растворы ВМС стоят ближе к коллоидным системам, нежели к молекулярным растворам. Поскольку растворы ВМС диалектически сочетают свойства молекулярных растворов и коллоидных систем, целесообразно называть их, по предложению Жукова [1], молекулярными коллоидами, в отличие от другого класса,— типичных высокодисперсных систем — суспензоидов [1]*.

Таким образом, дисперсные системы могут быть разделены на два основных класса: суспензоиды — высокодисперсные гетерогенные системы (лиофильные или лиофобные), частицы которых представляют собой агрегаты атомов или молекул, отделенные четко различимой физической границей раздела фаз от окружающей среды; молекулярные коллоиды — гомогенные однофазные системы, устойчивые и обратимые, образующиеся самопроизвольно, с отдельными сольватированными макромолекулами в качестве кинетических единиц. Размеры макромолекул (хотя бы в одном измерении) относятся к коллоидной области дисперсности. По этой причине мы считаем целесообразным в нашей классификации отнести растворы ВМС к дисперсным системам, в частности к коллоидным (молекулярные коллоиды), несмотря на то, что гомогенность этих систем как будто не позволяет говорить ни о границе раздела фаз, ни о свободной поверхностной энергии в растворах ВМС. Как мы увидим далее (см. раздел V.8), понятия гетерогенности и гомогенности относительны.

В отличие от коллоидной частицы, макромолекула обладает способностью изменять форму в весьма широких пределах, что позволяет применять к растворам ВМС статистику гибких цепей. Особенности свойств растворов ВМС (например, существование отдельных молекул, гибкость цепей) не дают еще оснований для выделения растворов ВМС из круга дисперсных систем и не устраняют общности, существующей между этими двумя классами, несмотря на некоторые различия, которые в настоящее время не представляются столь абсолютными.

Так, исследование некоторых свойств (светорассеяние и другие) растворов ВМС позволяет обнаружить известную «гетерогенность» этих систем, а теории, основанные на представлении о макромолекуле как отдельной микрофазе, получают в настоящее время широкое признание. Общность же двух классов проявляется не только в свойствах, непосредственно связанных с размерами частиц, но и в существовании непрерывного перехода от одного класса к другому. Растворы ВМС легко превращаются в типичные гетерогенные золи при непрерывном, часто незначительном изменении состава среды. Так, белок, растворенный в воде до молекул, при добавлении спирта переходит в лиофобный золь при непрерывном изменении состава среды.

* Суспензоид (т.е. похожий на суспензию) следует отличать от суспензии, представляющей грубодисперсную систему Т/Ж.

«Различия в свойствах коллоидных растворов и растворов полимеров связаны прежде всего с асимметричным строением и гибкостью полимерных молекул; если в результате внутримолекулярного взаимодействия полимерные молекулы сворачиваются в клубки, то эти различия исчезают» (Каргин).

Объединение макромолекул в надмолекулярные коллоидные образования идет настолько обратимо и легко, что реальные системы часто состоят из сосуществующих и находящихся в термодинамическом равновесии макромолекул и ассоциатов. Разделить их изучение столь же трудно, как и в теории растворов выделить дисциплины, изучающие в отдельности ионы, нейтральные молекулы и ассоциаты. Следует отметить, кроме того, что структуры, образующиеся при соединении суспензоидных частиц (гели) часто обладают свойствами, весьма сходными с макромолекулярными структурами (студнями). Статистику гибких цепей используют в настоящее время не только для ВМС, но и для описания контактного и вращательного движения в структурированных типично дисперсных системах (гелях).

Наконец, понятие молекулы по отношению к твердой фазе является в настоящее время столь неопределенным, что коллоидную частицу, например алюмосиликата, можно с полным основанием считать макромолекулой. Действительно, в современных обзорах эти вещества выделяются в особый класс неорганических ВМС.

Таким образом, дифференциация, всегда неизбежная в начальной стадии изучения новых явлений, должна и в этой области, как в других, перейти в стадию интеграции. Наличие общности свойств растворов ВМС с молекулярными растворами, с одной стороны, и с суспензоидными системами, с другой, должно послужить связующим звеном для более широких обобщений в будущем, на пути к созданию единой теории молекулярных растворов и коллоидных систем.

Итак, современная коллоидная химия изучает системы, структурные единицы которых состоят из многих тысяч атомов и образуют трех- и двумерные структуры и макромолекулярные системы.

Рассмотрев содержание и форму науки — коллоидной химии, мы можем дать ее определение. Существует несколько различных формулировок; однако наиболее удачным представляется определение Жукова (дополняющее приведенное выше):

коллоидная химия изучает свойства высокодисперсных гетерогенных систем на основе поверхностных явлений, а также физико-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов [1, с. 12].

1.3. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР. ЗНАЧЕНИЕ СОВРЕМЕННОЙ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Современная коллоидная химия играет огромную роль во всей материальной культуре человечества. Из краткого знакомства с дисперсными системами видно, что материальная основа современной цивилизации и самого существования человека связана с коллоидными системами.

Исследование коллоидных систем играло и играет огромную роль в развитии химических знаний. Так, учение о растворе явилось одной из основ всей современной химической науки. А, между

тем, молекулярные и ионные растворы — явление гораздо более редкое в природе и в технике, чем коллоидные растворы. Поэтому нахождение коллоидно-химических закономерностей является естественным и наиболее общим путем познания физико-химических процессов, происходящих в окружающем нас мире *.

Велико значение коллоидной химии для биологии. Мышечные и нервные клетки, клеточные мембраны, волокна, гены, вирусы, протоплазма, кровь, все это — коллоидные образования. Конечно, жизненные процессы весьма сложны и невозможно их свести к закономерностям коллоидной химии, но тот факт, что все живые системы являются высокодисперсными, делает изучение коллоидной химии необходимым и обязательным для биолога. Особый интерес представляет в настоящее время разработка моделей клеток, живых мембран, нервных волокон, действующих по законам коллоидной химии и все более усложняющихся, по мере приближения к живому объекту.

Чрезвычайно большую роль играет коллоидная химия в развитии учения о почве. Работами академика Гедройца и его школы установлена связь между коллоидно-химическими свойствами почвы и ее плодородием, показано решающее значение коллоидно-химических факторов в процессах образования почв, их засоления, орошения, обработки, внесения удобрений.

В геологии и геофизике методы исследования грунтов и минералов, разведки полезных ископаемых, все теории строения геологических структур и их генезиса тесно связаны с коллоидно-химическими процессами. Так, коллоидно-химический процесс фильтрации гидротермальных вод через горные породы, порождая изменения их концентрации и кислотности, является одной из причин возникновения рудных месторождений.

Существует целый ряд производств, непосредственно связанных с коллоидной химией. Так, суспензии, зернистые материалы и порошки используют в строительстве; они являются основой цементной, силикатной, керамической, горной, металлургической и других отраслей промышленности. Качество цемента, фарфора, керамики, краски зависит прежде всего от дисперсности, степени взаимодействия между фазами и других коллоидно-химических свойств. Поэтому установление связи между этими свойствами и технологическими параметрами позволяет коллоидо-химикам, в содружестве с технологами, разрабатывать научно обоснованные методы создания материалов с заданными свойствами.

Точно так же и ВМС естественного и искусственного происхождения являются основой кожевенной, бумажной, текстильной, пищевой промышленности и, соответственно, промышленности синтетического каучука, пластмасс, искусственного волокна и других отраслей. Получение новых видов синтетических материалов все-

---

* *Григоров О. Н., Фридрихсберг Д. А.* Иван Иванович Жуков (Серия «Ученые ЛГУ»), 1967.

цело основывается на знании коллоидно-химических закономерностей, их синтеза.

Особенно большое значение приобретает коллоидная химия для решения важнейших «проблем века» — защиты окружающей среды от загрязнений и получения пресной воды; недаром решением ООН 80-е гг. объявлены Десятилетием пресной воды.

Не только разработка методов удаления дисперсных частиц из водных сред (сточных вод и др.) основана на коллоидно-химических закономерностях, но и очистка от молекулярных и ионных компонентов строится в настоящее время на основе коллоидной химии.

Столь сильное влияние коллоидной химии на развитие естествознания и промышленности было возможным лишь в результате становления науки о коллоидах как самостоятельной отрасли знания. Это произошло немногим более 100 лет назад, несмотря на то, что рецепты получения некоторых коллоидных систем были известны еще в глубокой древности.

Основоположником коллоидной химии обычно считают Грэма, однако многие идеи, послужившие основой для развития новых направлений, влившихся позднее в русло коллоидной химии, были высказаны ранее — в конце XVIII — начале XIX вв.

Так, Ломоносов выдвигает мысль о физико-химических процессах, лежащих в основе генезиса минералов: «Рождение камней есть отвердение загустелых соков». Он отличал образование осадков в результате свертывания без испарения от обычного выделения твердой фазы при выпаривании. Изучая твердые коллоидные растворы, Ломоносов разработал ряд методов их получения и основал новую отрасль русской промышленности — производство цветных стекол.

Явления адсорбции из растворов (поглощения растворенного вещества на границе раздела фаз) было открыто в 1792 г. Ловицем. Применяя костный уголь, он не только разработал методы очистки жидкостей от примесей, но и основал в России первые в мире предприятия по рафинированию сахара и очистке спирта от сивушных масел.

Профессор Московского университета Рейсс, изучая электролиз воды, открыл в 1808 г. электрокинетические явления, связанные с прохождением тока через дисперсные системы. Исследование этих явлений стало во второй половине XIX в. содержанием одного из важнейших разделов коллоидной химии (гл. XII).

Берцелиус в 30-х гг. XIX в. установил важнейшие особенности (например, неустойчивость, оптические свойства) коллоидных растворов по сравнению с обычными.

Еще более четко особенности «псевдорастворов» (т. е. коллоидных растворов) были сформулированы в трудах французского и итальянского химиков Бодримона и Сельми, к сожалению, оставшихся неизвестными их современникам. В этих работах было установлено, что процессы осаждения «псевдорастворов» (золей S, As_2S_3, AgCl и других) неспецифичны, протекают без заметной

химической реакции и не сопровождаются изменением температуры и объема, в отличие от химического осаждения. В это же время Фарадей разработал методы получения золей металлов (например, Au, Ag) и показал, что коллоидные частицы в них состоят из чистых металлов.

Таким образом, ко второй половине XIX в. сложился ряд представлений о жидких коллоидных растворах и других дисперсных системах. Обобщение в 60-х гг. XIX в. этих взглядов, формулировка основных коллоидно-химических идей и введение термина и понятия «коллоиды» принадлежит Грэму. Изучая физико-химические свойства растворов, в частности диффузию, он обнаружил, что вещества, не кристаллизующиеся из раствора, а образующие студневидные аморфные осадки (Al_2O_3, белки, гуммиарабик, клей) обладают весьма малой скоростью диффузии, по сравнению с кристаллизующимися веществами (NaCl, сахароза и др.), и не проходят через тонкие поры, например пергаментные мембраны, т. е. не диализируют, по терминологии Грэма. Основываясь на этом свойстве, Грэм разработал метод очистки коллоидов от растворенных молекулярных веществ, названный им диализом (см. гл. II). После того, как был найден способ получения чистых объектов исследования, началось бурное развитие коллоидной химии.

Различия, обнаруженные для диффузии и диализа, позволили Грэму разделить все вещества на кристаллоиды и коллоиды. Его современник, русский ученый Борщов, исследуя скорость диффузии, установил зависимость ее от размеров коллоидных частиц и отсутствие заметного влияния на нее их химической природы. В отличие от представления о коллоидах, как об особом классе химических веществ, Борщов (1869 г.) приходит к выводу о микрокристаллическом строении коллоидных частиц. Такой же вывод делает в своих дальиейших работах и Грэм, отмечая, кроме того, специфику полимерных систем, по сравнению с суспензоидами.

Принципиальное значение и огромное будущее новой отрасли естествознания предвидел Менделеев. В первом издании «Основ химии» (1871 г.) он писал, что положено новое начало изучения органических веществ, составляющих массу тел животных и растений. Он писал далее, что «...коллоиды суть тела по-видимому сложного состава, большого веса частицы ... они все легко (от сложности или полимерности) подвергаются изменениям в физических и химических свойствах». Менделеев указывает, что «*... вопросы коллоидной химии должно считать передовыми и могущими иметь значение во всей физике и химии*». В дальнейшем он много занимался экспериментальным исследованием коллоидных систем, и показав, что почти все вещества могут быть получены в коллоидном состоянии, подготовил тем самым идею универсальности коллоидного состояния.

Одновременно с рождением химии дисперсных систем появляются и теоретические основы химии поверхностных явлений. Эти основы были заложены трудами Гиббса, творца современной термодинамики, также значительно опередившими свое время.

Таким образом, в XVIII—XIX вв. зарождались совершенно различные независимые и, казалось, никак не связанные между собой источники основных разделов коллоидной химии (устойчивость; адсорбция; электрические явления; кинетические свойства золей; поверхностные явления и др.). К середине нашего века в результате слияния этих источников на основе ряда фундаментальных обобщений образовалась единая отрасль знания — физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений, называемая сокращенно коллоидной химией. В этот процесс, происходивший во всей мировой науке, весьма значительный вклад внесли русские и советские химики, создавшие ряд важнейших направлений и школ. Имена Громеки, Шведова, Веймарна, Титова, Шилова, Шишковского, Думанского, Цвета, Гурвича, Гедройца, Пескова, Липатова, Жукова, Ребиндера, Каргина, Фрумкина, Воюцкого, Н. Фукса и многих ныне живущих ученых являются яркими вехами прогресса коллоидной химии. Знакомство с творческими достижениями этих выдающихся деятелей науки, требующее более глубокого знания основных разделов коллоидной химии, будет осуществляться по мере прохождения курса.

В настоящее время отечественная коллоидная химия представлена крупнейшими направлениями, получившими мировое признание. Основные достижения этих ведущих школ будут рассмотрены далее.

Глава II

ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Разнообразие типов и форм дисперсных систем основывается на многочисленности методов их получения, общих и специальных, граничащих порою с искусством. В настоящей главе рассматриваются кратко лишь общие принципы; более подробное изложение см. в [1—3].

Твердые коллоидные растворы получаются обычно из свободнодисперсных в расплавах систем в процессе их охлаждения и отверждения. Эти процессы могут быть природными (например, возникновение магмы) или технологическими (например, получение стали, чугуна, других сплавов с легирующими добавками, стекол).

Из твердых растворов могут быть получены капиллярно-пористые тела путем удаления из них отдельных компонентов, например, продуктов обугливания посредством химической обработки при высокой температуре (активные угли), или растворимых окислов посредством выщелачивания (пористые стекла). Другой путь получения капиллярно-пористых тел (например, катализаторов и адсорбентов) заключается в конденсационном химическом зарождении свободнодисперсных частиц с последующим структурированием. Так получают силикагели, алюмогели и многие другие, важные для технологии связнодисперсные системы. Возможен и прямой путь получения их посредством высокотемпературного размягчения в сочетании с прессованием (получения металлокерамики, ситаллов и др.) из свободнодисперсных порошков, или путем характерного для природных процессов постепенного уплотнения и срастания частиц (песчаники, осадочные породы). О способах получения пен, эмульсий и аэрозолей см. гл. XV.

Коллоидные растворы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Поэтому к получению их ведут два пути:

либо дробление крупных кусков вещества до требуемой дисперсности, либо объединение молекул или ионов в агрегаты коллоидных размеров. В соответствии с этим существуют диспергационные и конденсационные методы получения дисперсных систем.

II.1. ДИСПЕРГАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Лиофильные коллоидные растворы, в частности растворы ВМС, получаются, как было уже сказано, при самопроизвольном распускании или растворении в подходящем растворителе; затраты внешней работы их получение не требует. Процесс идет вследствие уменьшения свободной энергии при межмолекулярном взаимодействии (сольватации) и увеличения энтропии (энтропия смешения).

Для лиофобных систем характерны механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит при совершении внешней механической работы над системой *. В результате твердые тела раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, причем характерно это не только для лабораторных или производственных установок, но и для процессов диспергирования, происходящих в природе. В последних дисперсные системы образуются в результате дробления и истирания твердых пород под действием прибоя, при разрушении и истирании подлежащих пород ледниками и водами; в процессах выветривания и выщелачивания (где присоединяется и химическое воздействие), а также в результате раскалывания по трещинам при замерзании воды.

В лабораторных и промышленных условиях рассматриваемые процессы проводят в дробилках, жерновах и мельницах различной конструкции. Наибольшее применение находит шаровая мельница, состоящая из полого цилиндрического барабана, частично заполненного шарами, изготовленными обычно из того же материала (сталь, алунд, агат, фарфор), что и цилиндр. Измельчаемый материал, сухой или увлажненный, помещают в цилиндр, вращение которого вызывает перекатывание и падение шаров, что, в свою очередь, приводит к истиранию и дроблению материала. О масштабах применения этого метода позволяют судить следующие цифры: энергия, расходуемая на размол цемента в СССР, превышает энергию Волжской ГЭС. Мировое производство порошков (главным образом цементных) достигает 1 млрд. т/год. В настоящее время для снижения расхода материалов и энергии применяют новые аппараты, в частности — вибромельницы, в которых диспергирование облегчается применением периодических механических колебаний, планетарные, а также струйные мельницы. В последних пересекаются две струи грубодисперсной суспензии, выбрасываемые под большим давлением из трубопроводов.

* *Ходаков Г. С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972.

Более тонкого диспергирования твердых и жидких материалов добиваются в коллоидных мельницах различных конструкций, принцип действия которых основан на возникновении разрывающих усилий в суспензии или эмульсии под действием центробежной силы в узком зазоре между ротором и статором или между дисками.

В настоящее время широко применяют ультразвуковой метод, в котором диспергирование происходит также за счет разрывающих усилий. Они возникают как вследствие чередующихся локальных сжатий и расширений в жидкости при прохождении волны, так и вследствие кавитаций, т. е. образования и спадения полостей, заполняемых растворенным в жидкости газом. Резкие локальные изменения давления (порядка тысяч атмосфер) происходящие за ничтожно малые промежутки времени (10^{-4}—10^{-5} с) приводят к разрыву не только жидкостей, но и твердых тел. Таким путем получают органозоли хрупких металлов и сплавов, гидрозоли серы, гипса, графита, различных полимеров (крахмала, нитроклетчатки), гидроокисей металлов и т. д.

Еще более резкие локальные изменения давления возникают в колебательном разряде конденсированной искры высокого напряжения в межэлектродном пространстве. Современная разработка этого электрического метода (Сведберг, 1905 г.), названного электрогидравлическим эффектом, позволяет диспергировать твердые минералы (при $V \approx 50$ кВ); ее используют также для обеззараживания осадков сточных вод. Другой электрический метод (Бредиг, 1898 г.) основан на образовании вольтовой дуги между электродами из диспергируемого металла, помещенными в воду. Сущность метода заключается в распылении металла электрода в дуге, а также в конденсации паров металла, образующихся при высокой температуре. Поэтому электрический способ соединяет в себе черты диспергационных и конденсационных методов.

На кафедре коллоидной химии Ленинградского университета им. А. А. Жданова * Григоров разработал конкретные условия получения золя гидроокиси железа этим методом. Золи гидроокиси железа применяют для очистки речной воды (см. гл. XIII). Относительная дешевизна электроэнергии и в особенности диспергируемого материала (железный лом) могут способствовать более широкому внедрению их в промышленность.

Колоссальные затраты работы на диспергирование в промышленных масштабах могут быть в значительной степени уменьшены путем адсорбционного понижения прочности диспергируемых тел. Этот путь, открытый Ребиндером, рассматривается в гл. XIV.

II.2. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Диспергационными методами достичь весьма высокой дисперсности обычно не удается. Системы с размерами частиц

* Ссылки на работы кафедры коллоидной химии будут в дальнейшем сокращенно обозначаться: ЛГУ.

$\approx 10^{-6}$—10^{-7} см получают конденсационными методами, не требующими затраты внешней работы. Следует иметь в виду, что путем конденсации в зависимости от условий могут быть получены системы любой дисперсности, с частицами любого размера.

Физическая конденсация

Важнейшие физические методы получения дисперсных систем — конденсация из паров и замена растворителя. Наиболее наглядный пример конденсации из паров — образование тумана. При изменении параметров системы, в частности, при понижении температуры, давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью (или над твердым телом) и в газовой фазе возникает новая жидкая (твердая) фаза. В результате система становится гетерогенной — начинает образовываться туман (дым). Таким путем получают, например, маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров P_2O_5, ZnO и других веществ. Для конденсации облаков с целью борьбы с ураганами, грозами, градом и другими явлениями, а также для искусственного дождевания используют распыление в атмосфере частиц аэрозолей, становящихся центрами конденсации (гл. XV), приводящей к образованию грубодисперсной системы.

Лиозоли получаются в процессе совместной конденсации паров веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду на охлажденной поверхности. Следует отметить, что такой простой способ приводит к образованию частиц обычно неоднородных по размерам и в большинстве грубодисперсных.

Широко применяют метод замены растворителя, основанный, как и предыдущий, на таком изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. В отличие от метода конденсации паров (изменение температуры), в методе замены растворителя изменяют состав среды. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объем воды, то получающийся спирто-водный раствор окажется уже пересыщенным. Пересыщение приведет к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы — дисперсной. При вливании спиртового раствора канифоли в воду образуются золи мастики, широко используемые в практике для пропитки дерева, бумаги и других материалов.

Химическая конденсация

Эти методы также основаны на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако в отличие от физических методов, вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. Таким образом, любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы.

В природе широко распространены процессы окисления и гидролиза гидрокарбоната железа, растворенного в гидротермальных водах, происходящие при выходе их в поверхностные зоны:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$$

Получающийся золь гидроокиси железа сообщает красно-коричневую окраску природным водам и является источником ржаво-бурых зон отложений (орштейнов) в нижних слоях почвы.

Такие хорошо известные в аналитической химии реакции, как, например, получение осадков сульфата бария или хлорида серебра

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl \quad \text{и} \quad AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

в определенных условиях приводят к получению почти прозрачных, слегка мутноватых золей, из которых в дальнейшем могут выпадать осадки.

Таким образом, для конденсационного получения золей необходимо, чтобы концентрация вещества в растворе превышала растворимость, т. е. раствор должен быть пересыщенным. Эти условия являются общими как для образования высокодисперсного золя, так и обычного осадка твердой фазы. Однако в первом случае требуется соблюдение особых условий, которые, согласно теории, разработанной Веймарном, заключаются в одновременности возникновения огромного числа зародышей дисперсной фазы. Под зародышем следует понимать минимальное количество новой фазы, находящееся в равновесии с окружающей средой.

Для получения высокодисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей намного превышала скорость роста кристаллов. Практически это достигается путем вливания концентрированного раствора одного компонента в очень разбавленный раствор другого при сильном перемешивании. Наоборот, уменьшение числа зародышей (в условиях минимального пересыщения) приводит к росту больших монокристаллов. К сожалению, в земных условиях этот медленный рост нарушается конвективными потоками жидкости вдоль поверхности кристалла, связанными с действием силы тяжести на слои различной плотности. Эксперименты, проведенные советскими учеными в Космосе, позволили получить совершенные монокристаллы (практически лишенные дефектов), используемые для изготовления полупроводниковых устройств и других современных приборов.

Накопление свободной поверхностной энергии при образовании дисперсной системы повышает вероятность обратного процесса — объединения частиц в агрегаты, — уменьшающего дисперсность. Поэтому цель любого метода получения — это не только достижение требуемой дисперсности, но и закрепление этого состояния, стабилизация системы. Условия устойчивости и стабилизации дисперсных систем рассматриваются в гл. XIII.

II.3. ОЧИСТКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Полученные тем или иным способом дисперсные системы обычно очищают от примесных молекул или ионов. Очищают также и дисперсные системы естественного происхождения (латексы, сырую нефть, вакцины, сыворотки и др.).

Среди методов очистки наиболее распространенным и важным является *диализ*, разработанный Грэмом. Для этой цели коллоидный раствор, подлежащий очистке, наливают в сосуд, который отделен мембраной от другого сосуда с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемой (проницаемой для молекул и ионов, но непроницаемой для частиц дисперсной фазы) мембраны применяют пергамент, целлофан, коллодий, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы [3, с. 43]. В результате диффузии все растворимые молекулярные компоненты удаляются через мембрану во внешний раствор. Необходимый градиент концентрации поддерживают путем смены внешнего раствора. Очистка диализом длится обычно несколько суток; повышение температуры способствует ускорению процесса, вследствие увеличения скорости диффузии. Современные аппараты по принципу действия не отличаются от диализатора Грэма, но конструкция их стала значительно более сложной.

Нередко диализ сочетают с другим методом очистки коллоидных растворов — *ультрафильтрацией* через те же мембраны, иначе говоря, диализ ведут при повышенном давлении во внутренней камере.

Интересный пример сочетания диализа и ультрафильтрации — аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности. Аппарат оперативным путем подключают к системе кровообращения больного; кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце»), протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей площади мембран ($\approx 15\,000$ см^2) из крови сравнительно быстро (3—4 ч) удаляются «шлаки» — продукты обмена и распада тканей (мочевина, креатинин, ионы калия и др.).

При фильтрации растворов под давлением через мембраны с еще более тонкими порами, например, ацетатцеллюлозные ($r \sim \sim 10^{-7}$ см), происходит задержка не только дисперсных частиц, но и растворенных молекул и ионов электролитов. Этот процесс, называемый *гиперфильтрацией* или *обратным осмосом*, широко применяют в настоящее время для очистки природных и технических вод (см. гл. XII, XVIII).

При удалении электролитов диализ может быть значительно ускорен посредством наложения внешнего электрического поля. Этот процесс, называемый *электродиализом* также используют для опреснения морской, речной и озерной воды, очистки промышленных стоков, вакцин и сывороток и многих дисперсных систем (см. гл. XII).

Следует отметить, что если даже очищаемые объекты и не являются дисперсными системами, оба метода (обратный осмос и электродиализ) являются типичными коллоидно-химическими процессами, поскольку основу разделения составляют высокодисперсные мембраны.

Коллоидные растворы и, в частности, растворы лиофобных коллоидов, очищенные и стабилизированные, могут, несмотря на термодинамическую неустойчивость, существовать неопределенно долгое время. Растворы красного золя золота, приготовленные еще Фарадеем, до сих пор не подверглись никаким видимым изменениям. Эти данные позволяют считать, что коллоидные системы могут находиться в метастабильном равновесии.

Глава III

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кииетическая теория изучает закоиы самопроизвольного движения молекул. Некоторые свойства растворов обусловлены именно этим движеиием, т. е. определяются не химическим составом, а числом кинетических единиц — молекул в единице объема или массы. К таким коллигативным свойствам относятся: осмотическое давление, диффузия, изменения давления пара и температур замерзания и кипения, поверхностное давленне.

Возникает вопрос — характерны ли эти свойства для коллоидных частиц, заиимающих промежуточное положение между практически неподвижными (в отсутствие внешних сил) крупными телами и вечно движущнмися молекулами? Присуще ли коллоидным частицам это беспорядочиое непрерывное движение?

Казалось бы, из работ Грэма и его современников, не обнаруживших заметиой диффузии и осмотического давления в коллоидных растворах и считавших такие свойства одним из отличительных признаков коллоидов, следует отрицательный ответ на этот вопрос. Однако дальнейшие исследования привели к положительному ответу. Более того, оказалось возможным движение коллоидных частиц в отличие от молекул наблюдать непосредственно. Удалось вывести основные законы, общие для молекул и коллоидных частиц. Экспериментальное их подтверждение явилось на рубеже XIX—XX вв. триумфом молекулярно-кинетической теории, завоевавшей всеобщее признание. Эти эксперимеитальные факты в значительной степеии связаиы с броуиовским движением, долгое время остававшимся загадкой.

III.1. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

В 1828 г. ботаник Броун прн наблюдении в микроскопе взвешенных в воде частиц цветочной пыльцы и спор обнаружил, что они находятся в непрерывном беспорядочном движении, не затухающем во времени. Вначале это явление связывалось с жизненными процессами, но уже сам Броун установил, что оно свойственно любым мельчайшим частицам как органического, так и неорганического происхождения, и проявляется тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость среды.

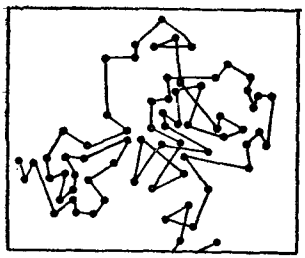


Рис. III. 1. Броуновское движение частицы размером ≈ 1 мкм.

Этому явлению долгое время не придавали особого значения, объясняя его внешними причинами: дрожанием аппаратуры, конвективными тепловыми потоками в жидкости и т. п.

Во второй половине XIX в. тщательными исследованиями было установлено, что, какие бы меры ни принимались для соблюдения точного механического и термического равновесия, движение проявляется всегда одинаковым образом, оно безостановочно, неизменно во времени, вечно. Крупные частицы смещаются незначительно, для более мелких характерно поступательное, беспорядочное по своему направлению движение по весьма сложным траекториям (рис. III. 1). Позже было обнаружено и вращательное броуновское движение (представляющее собой вращение частиц вокруг собственной оси). Весь этот экспериментальный материал привел в 80-х гг. к заключению, что источником броуновского движения являются не внешние причины, а внутренние, присущие системе.

Иными словами, движение вызвано столкновениями молекул среды (жидкости или газа) со взвешенными в ней частицами. Если частица велика, то импульсы, обусловленные ударами молекул об ее поверхность, взаимно компенсируются. Однако, если размеры ее незначительны, то статистически всегда возможно, что за время dt число ударов молекул или их интенсивность (поскольку в большой совокупности молекул всегда имеются более «горячие», скорость которых превышает среднюю) с одной стороны будут бóльшими, чем с другой; результирующая сила вызовет смещение частицы.

Доказательство этой гипотезы имело исключительно важное теоретическое значение в те времена, когда некоторые ученые (школа энергетиков во главе с Махом и Оствальдом) высказывали сомнение в реальности существования молекул. Более того, эти новые представления привели к доказательству статистического характера как теплового равновесия в системе, так и второго начала термодинамики.

Действительно, согласно первому началу термодинамики, каждое изменение скорости коллоидной частицы должно сопровождаться изменением температуры в ее окрестности. Увеличение скорости приводит к локальному «охлаждению» окружающих молекул и наоборот. Таким образом, термическое равновесие характеризуется локальными флуктуациями температуры.

Еще более существенное значение имеет броуновское движение для понимания второго начала термодинамики. Когда коллоидная частица самопроизвольно поднимается в броуновском движении, потенциальная энергия системы возрастает, и, следовательно, теплота окружающей среды превращается в механиче-

скую работу в отсутствие начальной разности температур. Таким образом, второе начало не применимо к отдельной частице, поскольку оно является вероятностным законом.

Статистический характер второго начала отстаивали в то время Максвелл, Больцман, Гиббс, Клаузиус. Но их доказательства основывались лишь на мысленных экспериментах, исходивших из реальности существования молекул, тогда еще не доказанной. Броуновское движение является реальным опытом, который показывает, независимо от какой бы то ни было молекулярной теории, что *вечный двигатель (perpetuum mobile) второго рода постоянно действует на наших глазах,* хотя и не может быть практически использован.

Неудивительно поэтому, что на рубеже XIX—XX вв. исследование броуновского движения приобрело огромное теоретическое значение и привлекло внимание выдающихся физиков Эйнштейна и Смолуховского. Созданная ими в 1905—1906 гг. статистическая теория броуновского движения в качестве основного постулата исходит из предположения о совершенной хаотичности движения, т. е. полной равноправности всех направлений.

В качестве характеристики движения принят средний сдвиг частицы $\overline{\Delta x}$ за время t, т. е. отрезок прямой, соединяющей начальную точку движения (при $t = 0$) с положением частицы в момент t в плоскости горизонтальной проекции, наблюдаемой в микроскоп.

Хаотическое движение частицы охватывает определенный объем пространства, возрастающий во времени. В отличие от реального пути частицы, изменяющего направление до 10^{20} раз в 1 с, усредненная величина $\overline{\Delta x^2}$ при совершенной беспорядочности движения может быть точно вычислена на основании статистических законов. Для сферической частицы с радиусом r она прямо пропорциональна абсолютной температуре T и времени наблюдения t и обратно пропорциональна коэффициенту гидродинамического (вязкостного) сопротивления среды $w = 6\pi\eta r$ (где η — коэффициент вязкости):

$$\overline{\Delta x^2} = b \cdot Tt/6\pi\eta r \qquad \text{(III.1)}$$

Для коэффициента пропорциональности теория Эйнштейна дает выражение

$$b = 2R/N = 2k \qquad \text{(III.2)}$$

где R — газовая постоянная, N — число Авогадро.

Следовательно:

$$\overline{\Delta x^2} = RT/3\pi\eta r N \cdot t \qquad \text{(III.3)}$$

Статистическая теория, приводящая к уравнению (III. 3), получила многочисленные и неоспоримые экспериментальные доказательства.

Перрен и другие исследователи в опытах использовали сферические частицы гуммигута, мастики, камеди с точно известным радиусом, равным ≈ 1 мкм. Путем серии последовательных

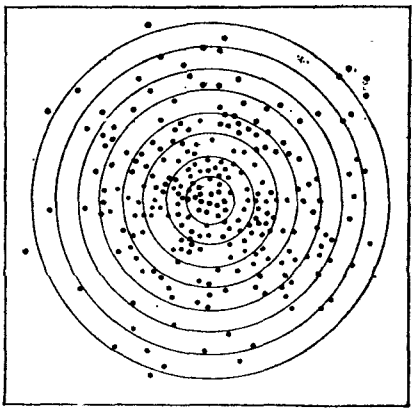


Рис. III. 2. Распределение конечных точек горизонтальных смещений, изображенных на рис. III. 1 (начальные точки перенесены в центр).

фотоснимков одной частицы через равные промежутки времени можно было построить траекторию движения. Пример такой траектории приведен на рис. III, 1, где прямыми линиями соединены координаты частицы камеди (в горизонтальной проекции) через каждые 30 с. Такая картина представляет собой, по выражению Оствальда «зримый отблеск мира молекулярного хаоса».

Если все эти прямые отрезки перенести параллельно самим себе так, чтобы их начальные точки совпадали, мы получим для конечных точек картину распределения (рис. III. 2), аналогичного вероятностному распределению пуль при стрельбе в мишень. Это подтверждает основной постулат статистической теории броуновского движения — совершенную его хаотичность.

Из подобных фотографий можно найти точные значения $\overline{\Delta x}$ для любых t и проверить справедливость уравнения (III. 3), поскольку остальные величины известны. Результаты, полученные для частиц различной природы и размеров, показали весьма близкое соответствие измеренных и вычисленных значений $\overline{\Delta x}$ и явились блестящим подтверждением молекулярно-кинетической теории, доказательством реальности существования молекул и статистического характера второго начала термодинамики.

Таким образом, коллоидные частицы обладают явно выраженным тепловым движением. Почему же в коллоидных растворах явления, обусловленные движением частиц, — осмос и диффузия — долгое время не могли быть обнаружены?

III.2. ОСМОС

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

Для идеальных растворов известно следующее выражение закона Вант-Гоффа

$$P = cRT \qquad \text{(III.4)}$$

где P — осмотическое давление; c — молярная концентрация.

Расчет по этому уравнению показывает, что если $c = 1M$, то $P = 22{,}4$ атм (2, 27 МПа).

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 кинетических единиц — коллоидных частиц — в единице объема системы, т. е. ввести понятие частичной (счетной) концентрации дисперсной фазы ν, а также грамм-частичной концентрации: $c_d = \nu/N$.

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

объем частицы: $v = l^3 = 10^{-18}$ см^3

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

В 1 л содержится 1 г частиц, следовательно:

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

Этот простой расчет показывает, что частичные концентрации коллоидных растворов обычно очень малы по сравнению с растворами молекулярными. В данном примере c_d оказывается на 7 порядков меньше, чем c для 1 M раствора. Поэтому в соответствии с уравнением (III.4) давление P также должно быть на 7 порядков меньше по сравнению с 1 M раствором, а именно: 0,227 Па ($22{,}4 \times \times 10^{-7}$ атм). Столь малое значение нельзя не только использовать для проверки применимости теории к коллоидным растворам, но его почти невозможно измерить с необходимой точностью, учитывая погрешности осмотических экспериментов.

Следовательно, практическое отсутствие осмотического давления коллоидных растворов, отмеченное многими авторами, объясняется чрезвычайно малыми значениями частичной концентрации или, иными словами, чрезвычайно большими значениями частичной массы коллоидных частиц — $M_d = mN$ — по сравнению с молекулярной.

Частичная масса M_d, т. е. число, показывающее, во сколько раз масса частицы больше 1/16 массы атома кислорода, в рассмотренном примере равна $12 \cdot 10^6$. Для растворов ВМС понятие частичной массы совпадает с молекулярной и для систем с не слишком высокими значениями M осмотическое давление может быть в принципе определено экспериментально.

Например, измеренное осмотическое давление раствора яичного альбумина при концентрации белка 34 г/л* оказалось равным

* При измерении осмотического давления в растворах белков необходимо учитывать мембранное равновесие (см. гл. XVI).

2270 Па. Такое давление соответствует 0,001 M раствору [см. уравнение (III. 4)] и, следовательно, $M = 34/0{,}001 = 34\,000$. Соответствие этого значения значениям M, найденным другими независимыми методами, показывает, что уравнение (III. 4) применимо не только к молекулярным, но и к коллоидным растворам.

Таким образом, в отношении осмоса не обнаруживается никаких принципиальных качественных различий между коллоидными и молекулярнымн растворами; основные закономерности едины, но значительные различия концентраций приводят к слабому проявлению осмоса в коллоидных системах.

III.3. ДИФФУЗИЯ

Диффузией называют процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в системе, приводящий к установлению одинакового химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема системы.

Для нахождения количественных закономерностей процесса диффузии рассмотрим распределение вещества в пространстве и во времени. Пусть раствор (молекулярный или коллоидный) с концентрацией c отделен перегородкой от чистого растворителя (дисперсионной среды). Представим себе далее, что мы вынимаем перегородку без перемешивания в момент времени $t = 0$ и ведем наблюдение за измененнем концентрации в процессе диффузии растворенного вещества слева направо в направлении x. Кривые $c = f(x)$, представленные на рис. III. 3, показывают распределение вещества в системе в различные моменты времени. Опыт свидетельствует, что эти концентрационные профили $1-5$ пересекаются в одной точке и симметричны. Наибольшие изменения концентрации во времени (как это следует из сравнения кривых для различных значений t) происходят там, где наблюдаются наибольшие ее градиенты dc/dx, а именно: вблизи начальной границы раздела АВ.

Это — частный случай важного общего закона теории потоков, согласно которому потоки (в первом приближении) пропорциональны обобщенным силам — градиентам интенсивных параметров. Поток компонента, определяемый числом молей n, перенесенных за единицу времени через единицу площади s сечения, нормального к направлению диффузии x, пропорционален градиенту химического потенциала компонента и его способности перемещаться под действием снлы f, т. е. скорости *, отнесенной к единичной силе, приложенной к 1 моль. Эту величину обозначают как подвижность U_i:

$$U_i = u_i/fN \qquad \text{(III. 5)}$$

Таким образом, для потока i-го компонента J_i имеем:

$$dn_i/s\,dt \equiv J_i = -U_i c_i \operatorname{grad} \mu_i \qquad \text{(III. 6)}$$

* Движение частицы или молекулы совершается беспорядочно во всех направленнях. Однако направление вдоль поля будет более вероятным и все частицы прнобретут дополнительное к $\overline{\Delta x}$ среднее смещение $\overline{\Delta x'}$, пропорциональное силе поля и времени. Учитывая, что для всех частиц $\sum \overline{\Delta x} = 0$, величину $\Delta x'/t$ можно рассматрнвать как среднюю скорость u_i.

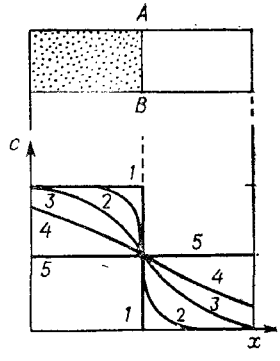


Рис. III. 3. Изменения концентрационных профилей в процессе диффузии за время от $t = 0$ (1) до $t = \infty$ (5).

Знак «минус» означает, что поток направлен в сторону уменьшения химического потенциала μ_i.

В рассматриваемой нами одномерной задаче для идеального раствора справедливо соотношение:

$$\operatorname{grad} \mu_i = d\mu_i/dx = RT \cdot d \ln c_i/dx = RT \cdot dc_i/c_i\, dx \qquad \text{(III. 7)}$$

Обозначая

$$U_i RT = D_i \qquad \text{(III. 8)}$$

и подставляя уравнения (III. 7) и (III. 8) в (III. 6), находим

$$dn_i = -D_i s \cdot \frac{dc_i}{dx} \cdot dt \qquad \text{(III. 9)}$$

Выражение (III. 9), известное как первый закон Фика, показывает, что количество вещества, переносимое через сечение, нормальное к потоку, пропорционально параметрам s, t и $\operatorname{grad} c$. Физический смысл фактора пропорциональности D, называемого коэффициентом диффузии, определяется формально из уравнения (III. 9), как количество вещества, переносимое через 1 см^2 за 1 с при единичном $\operatorname{grad} c$. Величина D является, таким образом, количественной мерой диффузии в стандартных условиях.

Чтобы понять сущность этой величины и связать ее со свойствами движущихся частиц, обратимся к выражению (III. 8), из которого видно, что коэффициент D пропорционален подвижности и, следовательно, скорости частиц. Средняя скорость частиц пропорциональна коэффициенту сопротивления среды w. Для коллоидной частицы, движущейся в вязкой среде, w пропорционален ее вязкости η. Согласно закону Стокса для сферических частиц:

$$u_i = f/w = f/6\pi\eta r \qquad \text{(III. 10)}$$

Подставляя (III. 10) в (III. 5) и далее в (III. 8), получаем формулу Эйнштейна

$$D = RT/6\pi\eta r N \qquad \text{(III. 11)}$$

связывающую коэффициент диффузии с радиусом частицы.

Значения D могут быть найдены экспериментально по уравнению (III. 9) путем измерения количества вещества, диффундирующего с известным dc/dx в условиях, исключающих конвекцию. Порядок значений D, найденных из таких опытов для различных систем, составляет 10^{-5} для обычных молекул и ионов и 10^{-7} — 10^{-9} см^2/с для коллоидных частиц, т. е. отличается на 2—4 порядка.

Если учесть, что и частичные концентрации (и, следовательно, значения dc/dx) в коллоидных растворах весьма малы, становится

понятным, на основании уравнения (III. 9), что в последних обнаруживается лишь незначительная диффузия.

Однако значения D могут быть непосредственно определены в точных и длительных экспериментах и использованы для вычисления по уравнению (III. 11) весьма важного параметра системы — радиуса частицы r, характеризующего дисперсность. Конечно, при этом получают лишь некоторое эффективное значение, а именно, радиус такой сферической частицы, которая диффундировала бы с той же скоростью, что и реальная частица в исследуемой системе.

Уравнение Эйнштейна для диффузии позволяет найти простую связь между D и средним сдвигом частицы. Из сравнения уравнений (III. 3) и (III. 11) находим:

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt \qquad \text{(III. 12)*}$$

Совместные измерения $\overline{\Delta x'}$ и D подтвердили правильность выражения (III. 12). Поэтому тогда, когда экспериментально определить dn_i и найти D по (III. 9) трудно, мы всегда можем найти D и, следовательно, r, измеряя $\overline{\Delta x}$.

Уравнение (III. 12) имеет большое практическое значение для оценки скорости движения фронта диффундирующего вещества. Основанное на общих положениях молекулярно-кинетической теории, оно может быть использовано для любых (сферических, не заряженных, не сольватированных и не взаимодействующих) диффундирующих частиц: молекул газа и растворенных веществ, коллоидных частиц, например, для оценки диффузии газов через пористые поглотители или катализаторы. Время прохождения фронтом газа пути l (соответствующего $\overline{\Delta x}$) ориентировочно определяется как: $t \approx l^2/2D$.

Для коллоидных частиц, характеризующихся значением $D = 5 \cdot 10^{-9}$ см^2/с, время прохождения 1 см составит около трех лет, тогда как для молекул — несколько часов.

Таким образом, для коллоидных систем характерна весьма медленная, но все же измеримая диффузия, позволяющая определить размеры диффундирующих частиц.

III. 4. СЕДИМЕНТАЦИЯ** СУСПЕНЗИЙ И СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Частицы дисперсной фазы в грубодисперсных системах постепенно оседают (если плотность частицы d больше плотности среды d_0) или всплывают (если $d_0 > d$) под действием силы тяжести

---

* Уравнение (III. 3) выводится независимым путем (см. [4, с. 67]) и, следовательно, сравнение уравнений (III. 11) и (III. 12) обосновывает выражение (III. 3).

** От *sedimentum* (лат.) — осадок.

(веса). Сила тяжести p пропорциональна эффективной массе $m - m_0$ частицы

$$p = g(m - m_0) \qquad \text{(III. 13)}$$

где m — масса частицы; m_0 — масса дисперсионной среды в объеме частицы; g — ускорение силы тяжести.

При движении в среде (жидкости, газе) возникает встречная сила вязкого сопротивления среды f, возрастающая с увеличением u согласно закону Стокса (III. 10) вплоть до установления стационарного режима, в котором равноускоренное вначале движение становится равномерным и $p - f = 0$.

Подставляя значения $m_i = 4/3\,\pi r^3 d_i$ для сферической частицы * из (III. 10) и (III. 13) находим

$$r = K\sqrt{u} \qquad \text{(III. 14)}$$

где $K = \sqrt{9\eta/2(d - d_0)g}$.

Уравнение (III. 14) лежит в основе седиментационного анализа размеров грубодисперсных частиц. Этот метод, будучи одним из видов дисперсионного анализа, имеет огромное практическое значение, поскольку дисперсность определяет производственные показатели многих промышленных (цемент, бетон, каолин, пигменты и др) и природных (песок, грунты, почвы, бактерии) материалов.

В монодисперсной суспензии все частицы движутся с одинаковой скоростью и между оседающей суспензией и чистой средой возникает четкая опускающаяся граница. Измеряя скорость ее движения (например, в мерном цилиндре) $u = h/t$, где h — высота; t — время, можно по (III. 14) найти (поскольку значение константы K известно) радиус частицы r.

Однако в реальных системах с неоднородными частицами более крупные оседают быстрее, более мелкие — отстают и четкой верхней границы с чистой средой не образуется. В этом случае задача анализа — оценка распределения частиц по размерам, иначе говоря — определение относительного содержания отдельных фракций ** в системе. Для решения этой задачи обычно помещают в суспензию на определенной высоте h легкую чашечку, соединенную с динамометром, и строят седиментационную кривую зависимости массы осевших частиц P от времени. Эта кривая отражает постепенное затухание прироста P, поскольку вначале оседают все частицы — и крупные и мелкие, затем все более мелкие, поскольку крупные уже осели. Проводя касательные к кривой и экстраполируя их на ось P, можно по отсекаемым отрезкам определить фракционный состав. Подробное описание методики анализа и препаративного разделения суспензии на отдельные фракции дается

* Для частиц произвольной формы уравнение (III. 14) дает эквивалентный радиус r (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью).

** Фракцией называется совокупность частиц, размеры которых лежат внутри заданного нами интервала, например: фракция $\lesssim 1$ мкм, фракция 1—5 мкм и т. д.

в практических руководствах по коллоидной химии (например, [2]).

По мере роста дисперсности скорость оседания резко уменьшается и для коллоидных частиц время оседания составляет месяцы и годы. Приводим время оседания частицы песка в воде на глубину 10 см:

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

Этот процесс оседания, приводящий к возникновению градиента концентрации, компенсируется встречной диффузией. В результате устанавливается равновесие между «порядком» (направленное действие поля) и «беспорядком» (броуновское движение), характеризуемое неоднородным распределением частиц по высоте столба (вдоль поля).

Установившееся состояние системы носит название седиментационно-диффузионного равновесия. Закон распределения частиц по высоте в равновесном состоянии, аналогичный известной барометрической формуле Лапласа для газов в атмосфере, может быть получен как кинетическим, так и термодинамическим путем.

В термодинамической трактовке условие равновесия (выражаемое при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ в отсутствие внешних сил равенством химических потенциалов во всех точках системы) в гравитационном поле должно быть записано следующим образом

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \ldots = \mu_i + E_i = \text{const} \qquad \text{(III. 15)}$$

где E — гравитационный потенциал (отнесенный, как и μ к 1 моль); индексы 1 и 2 здесь означают некоторые произвольные уровни (нижний и верхний); $E = m'ghN$; m' — эффективная масса частицы [за вычетом архимедовой поправки: $m' = m - m_0 = m(d - d_0)/d$, где индекс 0 относится к жидкой среде].

Химический потенциал μ равен: $\mu = \mu^\circ + RT \ln c$.

Подставляя значения μ в уравнение (III. 15) и учитывая, что $\mu_1^\circ = \mu_2^\circ$ для уровней 1 и 2, получаем:

$$RT \ln c_1 + m'gh_1N = RT \ln c_2 + m'gh_2N$$

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{mg\,(h_2 - h_1)\,N\,(d - d_0)}{RTd} \qquad \text{(III. 16)}$$

Историческое значение этого уравнения* заключается в том, что с его помощью впервые в истории науки было найдено значение важнейшей константы молекулярно-кинетической теории — числа Авогадро. В своих классических опытах с суспензией частиц гуммигута с известным r Перрен путем подсчета под микроскопом числа частиц на двух различных уровнях определил по уравнению (III. 16) значение $N = 6{,}7 \cdot 10^{23}$, весьма близкое к сов-

* Кинетический вывод основывается на законе Больцмана: $n_1 = n_0 \exp(-E_1/kT)$; $n_2 = n_0 \exp(-E_2/kT)$. Деление одного уравнения на другое и последующее логарифмирование с учетом $n_1/n_2 = c_1/c_2$ и $k = R/N$ дает уравнение (III. 16).

ременному. Это согласие с другими независимыми методами показывает вновь, что для коллоидных систем справедливы законы молекулярно-кинетической теории.

В настоящее время, когда N известно с большой точностью, метод подсчета частиц на двух уровнях используют для нахождения массы частицы и, следовательно, ее радиуса r. При этом следует всегда учитывать, что седиментационное равновесие устанавливается очень медленно: время установления пропорционально $1/r^2$. В опытах Перрена постоянные значения c_1/c_2 устанавливались лишь в течение недели.

Для коллоидных частиц распределение по высоте значительно более крутое, чем для газовых. Так, характеристическая высота $h_{1/2}$, на которой число частиц уменьшается вдвое, по сравнению с исходным уровнем ($c_1/c_2 = 2$), для частиц микронного размера имеет порядок десятков микрон, тогда как для газов в атмосфере она составляет 5,5 км. В растворах ВМС, например, белковых, характеристические высоты оказываются значительно бо́льшими (например, при $mN = M_d = 40000$ и $d = 1{,}3$ г/см^3, $h_{1/2} = 20$ м).

Таким образом, в сосуде обычных размеров концентрация практически не изменяется по высоте. Поэтому применение метода для определения размеров частиц, точнее — молекулярной массы, сильно затруднено, особенно для подсчета числа частиц, невидимых в оптический микроскоп.

Для этой цели может быть, однако, использовано исследование седиментационного равновесия в ином внешнем поле — в центробежном. В этом случае: $E = m\omega^2(\rho_2^2 - \rho_1^2)/2$, где ω — частота вращения; ρ — расстояние до оси вращения. Подстановка в уравнение (III. 15) с учетом $mN = M_d$ дает:

$$M_d = \frac{2RTd \ln (c_1/c_2)}{\omega^2 (d - d_0)(\rho_2^2 - \rho_1^2)} \qquad \text{(III. 17)}$$

Подобные исследования проводят в центрифугах с очень большой скоростью вращения, так называемых ультрацентрифугах. Этот метод, предложенный Думанским (1912 г.), был далее усовершенствован Сведбергом. В современных центрифугах частота вращения доходит до нескольких тысяч в 1 с, а центробежное ускорение — до миллионов g. Исследуемый раствор помещают в радиально расположенные кварцевые кюветы. В корпусе центрифуги имеются (наверху и внизу) кварцевые окошки. Через них и вращающиеся кюветы пропускают пучок света на фотопластинку; по интенсивности почернения (снимая в контрольном опыте кривую зависимости почернения от концентрации) находят $c = f(\rho)$ и по уравнению (III. 17) вычисляют молекулярную массу M_d. В другом варианте метода, более современном, измеряют изменение показателя преломления, также пропорционального концентрации, вдоль вращающейся кюветы (*«шлирен-метод»*). Этот метод является одним из основных для определения молекулярной массы макромолекул.

Проведенное краткое рассмотрение молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем показывает, что, несмотря на все качественное своеобразие, коллоидные системы, в отношении именно этих свойств, *принципиально не отличаются* от молекулярных растворов. Это не удивительно, так как все особенности коллоидных систем обусловлены изменением доли особенных молекул (см. гл. I) и всех свойств с ростом дисперсности, а молекулярно-кинетические свойства зависят именно от числа кинетических единиц, которое увеличивается с ростом дисперсности системы.

Таким образом, молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем:

описываются закономерностями, общими для молекулярных и коллоидных растворов;

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

позволяют экспериментально определить важнейшую характеристику коллоидной системы — ее дисперсность (через параметры r, m или M_d).

Глава IV

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Результаты исследования оптических свойств дисперсных систем имеют большое значение для изучения их структуры, определения размеров и формы частиц, а также концентрации. При этом оптические методы охватывают широкую область дисперсности, что позволяет изучать частицы, не видимые в обычный оптический микроскоп.

Особенно плодотворно совместное исследование оптических и молекулярно-кинетических свойств коллоидных растворов. Оптические свойства макросистем изучает физика; свойства микросистем обладают рядом особенностей.

Рассмотрим движение электромагнитной световой волны в дисперсной системе. Проходя через дисперсионную среду, свет может поглощаться, отражаться или рассеиваться частицами. Отражение света поверхностью частиц происходит по законам геометрической оптики; оно возможно, если размеры частиц превышают длину волны. Для видимой части спектра (0,4—0,7 мкм) это условие соблюдается в грубодисперсных системах. Для коллоидных систем — с частицами значительно меньшими, чем длина волны, характерно другое явление — с в е т о р а с с е я н и е.

IV.1. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Это явление подробно исследовал Тиндаль (1868 г.); он обнаружил, что в коллоидных растворах при освещении их сбоку наблюдается на темном фоне характерное переливчатое (обычно голубоватых оттенков) свечение, названное о п а л е с ц е н ц и е й.* Явление это обусловлено рассеянием света, вследствие его дифракции в микронеоднородной дисперсной системе.

Благодаря светорассеянию коллоидные растворы легко отличить от молекулярных и ионных. Высокодисперсную фазу непо-

* От *opalus* (лат.) — опал — названия минерала молочно-голубоватого или желтовато-белого (с радужными оттенками) цвета.

средственно обнаруживают при помощи эффекта Тиндаля. Яркий свет от сильного источника (дуга или лампа) фокусируют посредством конденсорной линзы на плоскую кювету с раствором. При наблюдении сбоку чистая жидкость или молекулярные растворы (бесцветные и окрашенные) представляются оптически пустыми, тогда как в случае коллоидного раствора наблюдается равномерное свечение освещенного участка (эффект Тиндаля). Наличие отдельных блесток указывает на присутствие грубодисперсных частиц, для которых характерно не рассеяние, а отражение света. Подобный же эффект легко наблюдать в темной комнате, где световые полосы можно видеть лишь в том случае, если воздушная среда содержит коллоидные частицы дыма. Грубодисперсные частицы пыли выделяются в виде отдельных, ярко освещенных блесток, находящихся в броуновском движении.

Теорию светорассеяния развил лорд Рэлей для сферических, не поглощающих свет, непроводящих частиц. При прохождении световой волны переменное во времени электромагнитное поле вызывает их поляризацию. Возникающие диполи с переменными электромагнитными моментами являются источниками излучения света. В однородной среде свет, излучаемый всеми диполями, вследствие интерференции распространяется только в первоначальном направлении (принцип Гюйгенса). Если же в среде имеются неоднородности с другим показателем преломления, например, коллоидные частицы или системы с флуктуациями плотности (обусловленные ассоциатами молекул или отдельными макромолекулами), значение дипольного момента в этих узлах становится иным и диполи испускают нескомпенсированное излучение в форме рассеянного света. Момент индуцированного диполя зависит от поля, т. е. от частоты или длины волны λ.

Таким образом, интенсивность светорассеяния I должна быть функцией показателей преломления дисперсной фазы n_1 и дисперсионной среды n_0, длины волны λ, объема частицы v, поскольку поляризация — объемное свойство, а также от частичной ν или массовой $c_d = \nu v d$ концентрации и, наконец, от интенсивности падающего света I_0: $I = I(n_1, n_0, \lambda, c_d, v, I_0)$.

Вычислив результирующий дипольный момент и интенсивность его излучения, Рэлей получил следующее выражение для интенсивности неполяризованного света, рассеянного во всех направлениях:

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 \nu v^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

Уравнение Рэлея — основа оптических методов исследования коллоидных растворов по светорассеянию. Рассмотрим зависимость I от различных параметров коллоидной системы.

1. Величина I сильно возрастает с увеличением $n_1 - n_0$. Для большинства растворов ВМС эта разность мала и они весьма слабо опалесцируют — в отличие от суспензоидных золей.

2. При постоянной массовой концентрации частиц $c = vvd$ величина I пропорциональна v и, следовательно, кубу линейного размера частицы. Линейный характер сохраняется лишь в области малых размеров частиц. Предпосылки, лежащие в основе теории, ограничивают область строгой ее применимости условием: $2\pi r/\lambda < 0{,}3$. Для видимой части спектра это условие соответствует значениям $r < (2-4)\cdot 10^{-6}$ см. С увеличением r рост I замедляется, а при $r \geqslant \lambda$ рассеяние заменяется отражением, убывающим с ростом r, поскольку при этом уменьшается суммарная поверхность (при $c_d = \text{const}$).

Пользуясь формулой Рэлея, можно экспериментально определить v и, следовательно, r. Метод измерения I носит название нефелометрии*. Приборы, применяемые для измерения светорассеяния,— нефелометры — по принципу устройства близки к колориметрам [см. 2, с. 47], с той лишь разницей, что наблюдение ведется на темном фоне при боковом освещении.

3. Интенсивность I пропорциональна v или $c_d = v/N$**. Это позволяет пользоваться нефелометрией как методом количественного анализа веществ, образующих коллоидные растворы с частицами постоянного размера. Метод с успехом применяют для определения исчезающе малых количеств (органических веществ), например, белков, превосходя по чувствительности другие методы. Искомую концентрацию $c_{d,1}$ находят по формуле, следующей из условия Рэлея, при постоянстве I_0, v, λ, n_1 и n_0: $c_{d,1}/c_{d,2} = I_1/I_2$, где индексы 1 и 2 относятся к исследуемому и стандартному растворам.

4. Интенсивность I обратно пропорциональна λ^4. Это означает, что при прохождении пучка белого света преимущественно рассеиваться должны наиболее короткие волны — синей и фиолетовой частей спектра. Действительно, для систем с неокрашенным веществом дисперсной фазы характерна при боковом освещении голубоватая опалесценция. С этим связан голубой цвет табачного дыма, керосина, снятого молока. Голубой цвет неба также обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками воды и флуктуациями плотности газов атмосферы.

Наоборот, рассматривая такие системы в проходящем свете, мы наблюдаем оранжево-красные оттенки, связанные с частичной потерей в результате рассеяния фиолетовой части спектра. Этим обусловлен красноватый цвет небесных светил при расположении их вблизи горизонта.

Следует отметить, что и сами молекулы газов обладают светорассеянием, но оно не велико из-за малости v.

Зависимость I от λ^4 имеет и практическое значение, например, в сигнализации и радиолокации. Красный цвет выбрали сигналом опасности именно потому, что он виден в туманную погоду на бо́льшие расстояния, чем любой другой вследствие малого рассеяния. Малое рассеяние инфракрасных и коротких радиоволн исполь-

---

* От νεφος (гр) — облако, туча.

** Отклонения свидетельствуют об ассоциации частиц.

зуется для локации. Эти волны обладают большой проницаемостью и в то же время — измеримым рассеянием. Поэтому при встрече с рассеивающим или отражающим объектом, например облаком, часть энергии возвращается к регистрирующему приемнику. По времени возвращения сигнала можно оценить расстояние до объекта, а по его интенсивности — величину cv. Если мы при этом располагаем независимыми данными об одной из величин, мы можем таким путем определить вторую, например, изучать изменения дисперсности облака во времени (при $c = \text{const}$).

IV.2. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА И ОКРАСКА ЗОЛЕЙ

Уравнение Рэлея справедливо для непроводящих частиц; для золей металлов характерны более сложные закономерности. Переменное электромагнитное поле световой волны генерирует в частицах проводника электрический ток; часть энергии волны при этом превращается в джоулеву теплоту и происходит значительное поглощение света. Оно возможно также и в случае непроводящих частиц, например, золей берлинской лазури, являясь причиной их яркой окраски.

Установлено, что поглощение монохроматического света золями, как и в случае молекулярных растворов, подчиняется закону Ламберта — Беера. Для золей металлов характерна избирательность поглощения, являющаяся функцией дисперсности: с увеличением последней максимум поглощения сдвигается в сторону более коротких волн. Поэтому высокодисперсные золи золота ($r = 20$ нм), поглощающие преимущественно зеленую часть спектра, имеют интенсивно-красную окраску; с увеличением размеров частиц до 50 нм золи золота приобретают синюю окраску в проходящем свете и буро-лиловую при боковом освещении. Интересно отметить, что, по наблюдениям Сведберга, золи золота чрезвычайно высокой дисперсности обладают желтой окраской, весьма сходной с окраской ионов Au^{3+} в растворах $AuCl_3$. Точно так же органозоли щелочных металлов весьма близки по окраске к парáм этих металлов, т. е. и здесь можно проследить непрерывный переход от коллоидных растворов к молекулярным или ионным.

С явлениями избирательного поглощения и рассеяния света связана окраска некоторых минералов, в частности, драгоценных камней и самоцветов, содержащих высокодисперсные металлические включения. Так, окраска голубой каменной соли обусловлена дефектами решетки NaCl, возникающими при переходе $Na^+ + e \rightarrow Na$. Дымчатый кварц, аметист, сапфир представляют собой окрашенные разновидности кварца, где в решетке SiO_2 диспергированы частицы Mn, Fe и других металлов. Рубин — коллоидный раствор Cr или Au в Al_2O_3. Оптические свойства рубинов находят важное применение в лазерной технике. Искусственные рубиновые стекла также представляют собой коллоидные растворы золота в стекле и получаются путем восстановления Au^{3+} в расплавленном стекле. Этот способ был разработан и введен в производство Ломоносовым.

В заключение отметим, что золи с проводящими частицами часто обладают исключительно высокой интенсивностью окраски, например, у красного золя золота во много раз большей, чем у красителя фуксина (при одинаковых концентрациях).

IV.3. УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Ультрамикроскопический метод исследования дисперсных систем, основанный на светорассеянии, позволяет наблюдать частицы, не обнаруживаемые обычным микроскопом, значительно расширяя границы области, доступной прямому экспериментальному определению. Коллоидная область принципиально недоступна микроскопическому наблюдению, поскольку разрешающая способность оптического микроскопа d определяется выражением $d = \lambda/2n \sin \alpha/2$, где n — показатель преломления среды, в которой находится объектив; α — угловая апертура.*

Даже с использованием масляной иммерсии и ультрафиолетовой оптики нижняя граница разрешающей способности не может быть меньше 0,1 мкм.

В 1903 г. Зидентопф и Жигмонди сконструировали прибор иного типа — ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном оптическом микроскопе. При этом сплошная опалесценция, видимая невооруженным глазом, разрешается в отблески отдельных частиц. Каждый отблеск есть сечение светового пучка волн, рассеянных одной частицей под разными углами. Это сечение, значительно большее, чем проекция самой частицы, доступно для микроскопической регистрации. На темном фоне видны светящиеся отблески отдельных частиц, находящихся в броуновском движении. Очевидно, что прямая регистрация не позволяет судить о размерах и форме частицы (поскольку мы наблюдаем не частицы, а их отблески), но эти параметры могут быть определены косвенным путем.

Так, выделяют определенный оптический объем V_0, в котором подсчитывают число частиц n; зная массовую концентрацию частиц c и число их в единице объема ν, находят объем одной частицы v: $v = c/\nu d = cV_0/nd$, где d — плотность дисперсной фазы. Для кубической и сферической форм частиц можно вычислить длину ребра $l = \sqrt[3]{v}$ и радиус $r = \sqrt[3]{3v/4\pi}$.

Иной способ определения r заключается в измерении среднего сдвига $\overline{\Delta x}$ по серии снимков, полученных с помощью фотонасадки, используя далее формулы (III. 11) и (III. 12).

В поточном ультрамикроскопе, сконструированном Дерягиным и Власенко, аэрозоль или гидрозоль протекает через специальную кювету в направлении оси микроскопа при боковом освещении. Подсчет числа отблесков, видимых на темном фоне, дает после деления на объемную скорость потока, концентрацию частиц ν и, следовательно, v и r.

---

* Угол, образованный крайними лучами, падающими от объекта в объектив.

В этом приборе можно регулировать яркость освещения посредством фотометрических клиньев. С уменьшением яркости глаз или фотоумножитель перестают регистрировать более мелкие частицы. Это позволяет построить кривую распределения частиц по размерам путем подсчета числа частиц при различных степенях яркости.

Применение ультрамикроскопа позволяет наблюдать частицы с размерами до 3 нм, т. е. отодвигает границу видимости почти на два порядка, охватывая практически всю коллоидную область дисперсности. Еще более высокой разрешающей способностью обладают электронные микроскопы, в которых пучок электронов, проходящих через объект, фокусируется посредством электромагнитных полей. Увеличенное изображение проецируется на светящийся экран или фотографируется. Как известно, электрону может быть сопоставлена волна, длина которой обратно пропорциональна скорости электрона u и его массе m: $\lambda = h/mu$, где h — постоянная Планка. Сильные электрические поля, применяемые в источнике пучка электронов («электронной пушке»), ускоряют электроны до скоростей, соответствующих значениям $\lambda \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ см. Подстановка этих значений в приведенную формулу показывает, что разрешающая способность позволяет наблюдать отдельные молекулы и, в принципе, безгранична (см. рис. XIV. 10).

Применение метода электронной микроскопии для исследования коллоидных растворов ограничено тем, что для наблюдения в проходящем пучке объект должен быть в твердом состоянии и в исключительно тонком слое. Практически каплю раствора наносят на тончайшую коллодиевую пленку и выпаривают. При этом свойства системы могут существенным образом измениться, в результате чего наблюдаемые параметры в этом случае сильно отличаются от параметров исследуемой системы *. Применение метода дифракции электронов также ограничено твердыми объектами.

Таким образом, электронный микроскоп позволяет, в отличие от ультрамикроскопа, наблюдать не отблески, а действительные частицы, их размеры и форму. В то же время техника электронномикроскопии не доведена еще до возможности исследования реального кинетического состояния аэрозолей и гидрозолей, процессов изменения дисперсности и пр.

Оба метода, дополняя друг друга, открывают неограниченные возможности для экспериментального проникновения в область коллоидных систем. С успехом применяется также метод ионной микроскопии (1968 г.), позволяющий получать изображения отдельных атомов и дефектов поверхностного слоя металла **.

IV.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ С НЕСФЕРИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

Коллоидные растворы с несферическими (анизометричными) частицами, в частности, палочкообразными, пластинчатыми, цепочечными и другими, могут в определенных условиях (при нало-

* Опубликованы сообщения о разработке конструкций для электронной микроскопии тонких жидких слоев.

** *Дьюк К., Парк Р.* — Усп. физ. наук, 1973, т. 3, вып. 3, с. 140.

жении внешних полей) стать оптически анизотропными. Исследование анизотропии позволяет получить ценные сведения не только о размерах, но и о форме частиц. Действительно, в обычных условиях (в отсутствии поля) коллоидная система с жидкой или газообразной средой всегда оптически изотропна, даже при собственной анизотропии частиц, поскольку их оптические оси расположены в пространстве совершенно хаотически.

Во внешнем поле, например при течении коллоидного раствора вдоль твердой поверхности, наличие градиента скорости, направленного нормально к потоку, вызывает ориентацию анизометричных частиц. Палочкообразные частицы ориентируются осями, пластинчатые — плоскостями вдоль потока; соответственно и различные направления оптических осей частиц становятся неравноценными. Теория показывает, что наибольшее рассеяние плоскополяризованного света происходит тогда, когда электрический вектор направлен вдоль оси палочкообразной или вдоль плоскости пластинчатой частицы. С этим связано явление мерцания частиц, например при ориентации пластинчатых частиц PbI_2, вызываемой круговым перемешиванием стеклянной палочкой в пробирке.

Изменяя направление электрического вектора волны $\mathscr{E}$ по отношению к направлению потока u, можно экспериментально различить палочкообразные, пластинчатые и сферические частицы при течении золя.

Воздействие внешнего электрического поля также создает ориентацию частиц, обладающих постоянными или индуцированными диполями и приводит к оптической анизотропии, изменяющей свойства системы. Изучение электрических свойств коллоидных частиц посредством исследования оптических явлений во внешнем электрическом поле составляет основу электрооптики дисперсных систем. Успешное развитие этого направления в работах советской (Цветков, Духин, Толстой и др.) и болгарской (Шелудко, Стоилов и др.) научных школ способствовало становлению электрооптики в качестве одного из плодотворнейших методов изучения дисперсных систем (подробней см. гл. XII).

Глава V

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

В предыдущих главах мы познакомились с некоторыми свойствами дисперсных систем, связанными с движением частиц дисперсной фазы и их размерами. Однако основные и наиболее характерные свойства коллоидного состояния определяются особым состоянием вещества в поверхностных слоях на границах раздела фаз. Поэтому в настоящей главе мы приступаем к центральной части курса — к изучению поверхностных слоев (их свойств, структуры, состава), неразрывно связанной с учением о поверхностных силах и поверхностной энергии. В этой части курса, которая для удобства разделена на несколько глав, мы отвлечемся от дисперсных систем и рассмотрим физику и химию поверхностных

слоев на фазовых границах — независимо от их протяженности — с целью установления наиболее общих закономерностей. Последние, вообще говоря, выходят за рамки коллоидных объектов, охватывая также и явления непосредственно с дисперсностью не связанные, например, электрические процессы на электродах, трение твердых тел и т. д.

Однако, изучая эти законы, мы должны помнить, что главную роль играют они в тех системах, где поверхностные слои доминируют — в системах высокодисперсных. Поэтому, отвлекаясь полностью от дисперсных систем в теоретических обоснованиях, мы будем всегда видеть их в качестве главного объекта приложения теории.

V.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Существование избытка (сгущения) свободной энергии на границе раздела фаз в поверхностном слое может быть доказано различными способами. Так, средние во времени значения равнодействующей сил взаимодействия молекулы в глубине жидкой фазы с окружающими молекулами равны нулю — вследствие симметрии силового поля. На границе раздела с газом силы взаимодействия поверхностных молекул с жидкой фазой больше, чем с газообразной, поэтому равнодействующая сил направлена нормально к поверхности в сторону жидкой фазы. Процесс увеличения площади поверхности (при постоянном объеме) выводит молекулы из объемной фазы в поверхностный слой, совершая при этом работу против межмолекулярных сил. Эта работа в изотермических условиях равна увеличению свободной поверхностной энергии. Точно так же к увеличению свободной энергии приводит работа разрыва связей при дроблении твердых тел, сопровождающаяся увеличением поверхности раздела. Подобные выводы об увеличении свободной энергии с ростом площади поверхности могут быть обобщены для любой границы раздела фаз.

Для трактовки поверхностной энергии и других термодинамических величин применяют методы: избыточных величин Гиббса и «слоя конечной толщины», оперирующий не избыточными, а полными значениями параметров поверхностного слоя. Следует подчеркнуть, однако, что в обоих методах поверхностный слой рассматривается как тонкий, но трехмерный.

Обратимся к рассмотрению метода избыточных величин. Гиббс называет поверхностный слой поверхностью разрыва, определяя ее следующим образом: «*Поверхность разрыва (surface of discontinuity) — неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий, следовательно, конечной толщиной и объемом*».

В дальнейшем термины «поверхность разрыва» и «поверхностный слой» мы будем применять как тождественные, отдавая предпочтение второму, как более наглядному *.

---

* Гуггенгейм и другие авторы вводят также понятие — «поверхностная фаза», эквивалентное двум указанным; см. *Гуггенгейм Е. А.* Современная термодинамика. Л.: Госхимиздат, 1941. 183 с.

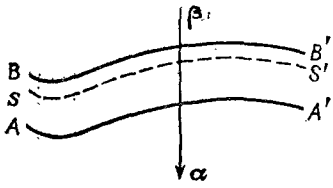


Рис. V. 1. Схема поверхностного слоя между двумя объемными фазами.

Рассмотрим две объемные соприкасающиеся фазы α и β (рис. V. 1)*. *Фаза — это гомогенная часть системы, однородная по свойствам во всех точках в отсутствие полей.* Она может быть *неоднородной при наличии внешнего поля* (например, атмосфера в гравитационном поле). Фаза характеризуется определенной функциональной зависимостью между параметрами состояния — «законом фазы» (фундаментальным уравнением), учитывающим все поля**. Неоднородность фазы имеет макроскопические масштабы и в малом элемента объема ею можно всегда пренебречь, тогда как в поверхностном слое свойства претерпевают резкие изменения на дистанциях молекулярного порядка (например, изменение плотности на несколько порядков при переходе границы вода — пар).

Пусть природа (закон) фазы α распространяется вплоть до поверхности AA′, а фазы β — до BB′. Между AA′ и BB′ в поверхностном слое свойства изменяются непрерывно и вместе с тем как бы скачком. Рассмотрим какое-либо свойство, представленное интенсивным параметром I (например, плотность, концентрацию или удельную энергию, т. е. энергию на единицу объема), которое в реальной системе может изменяться любым образом. Отыскание характера изменений параметров в поверхностном слое — одна из важнейших задач химии поверхностных явлений.

Практически всегда можно сблизить AA′ и BB′ так, что расстояние между ними, т. е. толщина поверхностного слоя δ, будет много меньше радиуса кривизны R[3*], и, следовательно, AA′ и BB′ окажутся тождественными по форме и значению при $\delta = \text{const}$. В этом случае размеры поверхностного слоя характеризуются его площадью s. Для определения параметров поверхностного слоя надо знать и δ. Однако положение поверхностей AA′ и BB′ трудно определить точно, поскольку поверхностный слой переходит в объемную фазу непрерывно и его свойства идентичны свойствам фазы, строго говоря, лишь при бесконечно большом удалении от поверхности раздела. Поэтому δ можно рассматривать как такое расстояние, на котором отклонение локальных свойств от их эффективных значений в объемной фазе становится несущественным. Определение δ осложняется еще и тем, что отдельные свойства могут изменяться вдоль нормали по различным законам.

Учитывая асимптотический характер приближения, целесообразно определять δ как расстояние вдоль нормали между двумя точками, в каждой из которых исследуемый параметр отклоняется

---

* Агрегатное состояние каждой из фаз может быть любым.

** Подробнее см. *Сторонкин А. В.* — ЖФХ, 1956, т. 30, с. 206—213; 1958, т. 32, с. 937—943, а также [5, с. 9].

3* Условие $\delta \ll R$ обычно принимают в качестве определения плоской поверхности.

на заданное значение (например, на 1 %) от его значения в соответствующей объемной фазе. Толщина δ, найденная таким образом, является объективной, несмотря на известную относительность (например, для вязкости она может быть иной, чем для плотности). Экспериментальные методы определения δ находятся еще в стадии разработки, теоретические же расчеты выполнены лишь для нескольких простейших систем.

Поскольку в середине XIX в. представления о толщинах поверхности разрыва были еще менее ясными, Гиббс предложил весьма изящную систему построения термодинамики поверхностного слоя, основанную на исключении неопределенности значения δ. Проведем, согласно Гиббсу, в области поверхностного слоя, двумерную (лишенную толщины) поверхность ss' (см. рис. V. 1), названную Гиббсом разделяющей и определенную следующим образом: «*Разделяющая поверхность — геометрическая поверхность, воспроизводящая форму поверхности разрыва и располагающаяся параллельно последней*». Выбор точного положения этой поверхности будет определен далее.

Представим себе теперь идеализированную систему, в которой каждая из интенсивных величин имеет характерные для данной объемной фазы значения вплоть до ss', и сравним ее с реальной системой. Тогда разности между соответствующими экстенсивными величинами в реальной и идеализированной системах — это поверхностные избытки. Посредством таких избытков выражаются все экстенсивные параметры в методе Гиббса. Например, состав поверхностного слоя определяется избыточным числом молей компонентов n_i^s (индекс s обозначает поверхностный слой).

Для нахождения n_i^s рассмотрим изменение концентрации i-го компонента вдоль нормали, направленной из фазы β в фазу α (рис. V. 2). Пусть оно выражается кривой $c_i(x)$, выходящей на постоянные значения $\bar{c}_i^{\alpha}$ и $\bar{c}_i^{\beta}$ в глубине фаз (в отсутствие внешнего поля). В идеализированной системе функция $c_i(x)$ представлена двумя прямыми, доходящими до ss'. Ограничим объемы фаз произвольными значениями x^{α} и x^{β} и обозначим абсциссу ss' и x^s. Тогда состав поверхностного слоя выразится (учитывая, что $dV = sdx$ и $dn = cdV$) следующим образом:

$$n_i^s = s\int_{x^{\beta}}^{x^{\alpha}} c_i\,dx - s\left[\bar{c}_i^{\beta}(x^s - x^{\beta}) + \bar{c}_i^{\alpha}(x^{\alpha} - x^s)\right] \qquad (V.1)$$

Таким образом, состав поверхностного слоя определяется через величины n_i^s — избытки числа молей i-го компонента в реальной системе [первый член правой части уравнения (V. 1), по сравнению с идеализированной (второй член)], т. е. такой, где объемные фазы представляются протяженными вплоть до общей разделяющей поверхности.

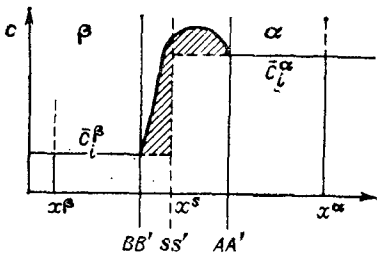


Рис. V. 2. Изменение концентрации в поверхностном слое для реальной и идеализированной систем.

Для описания состава поверхностного слоя независимо от его площади целесообразно ввести удельную величину

$$\Gamma_i = n_i^s/s \qquad (V.2)$$

имеющую смысл избыточной концентрации или плотности избытка массы i-го компонента в поверхностном слое (в моль/см^2). Она равна заштрихованной площади между двумя кривыми на рис. V. 2. Величину Γ_i называют абсолютной адсорбцией i-го компонента.

Таким образом, параметры n_i^s и Γ_i выражают не количества компонентов в поверхностном слое, а избытки их, связанные со «сгущением» интенсивного параметра — концентрации c_i — в области поверхностного слоя. Подобным же образом в виде избытков выражаются и все термодинамические функции поверхностного слоя. Так, энергия U^s определяется как разность между ее значениями в реальной и идеализированной системах: $U^s = U - (U^{\alpha} + U^{\beta})$; $U = U^{\alpha} + U^{\beta} + U^s$. Несмотря на совершенную симметрию, члены правой части этих выражений различаются тем, что U^{α} и U^{β} представляют собой полные количества энергии в двух объемных фазах, тогда как U^s — поверхностный избыток.

В общем случае для системы, состоящей из α объемных фаз и s поверхностных слоев, справедливо:

$$U = \sum_{\alpha} U^{\alpha} + \sum_{s} U^s \qquad (V.3)$$

Такие же выражения записывают для других термодинамических функций: энтальпии, энтропии, свободных энергий Гельмгольца и Гиббса и др.

Замечательное достоинство такого описания поверхностного слоя — отсутствие необходимости уточнения его границ. В самом деле, отодвигая границу BB′ влево, AA′ — вправо (см. рис. V. 2), легко убедиться, что значения n_i^s и Γ_i (заштрихованная площадь) остаются неизменными так же, как и значения U^s. Эти функции, выражающие избытки, оказываются, таким образом, инвариантными в отношении δ. В подобном способе описания возникает, однако, затруднение, заключающееся в том, что все эти избыточные величины оказываются функциями положения разделяющей поверхности ss'.

Рассмотрим возможные изменения параметров поверхностного слоя.

Механическая работа по отношению к поверхностному слою при $\delta = \text{const}$ заключается только в изменении его площади

$$dW = \sigma\, ds \qquad (V.4)$$

где σ — коэффициент пропорциональности — весьма важная величина, определяемая, как отношение работы, затрачиваемой на изменение площади, к этому изменению:

$$\sigma = dW/ds \qquad (V.4а)$$

Если поверхностный слой однороден в тангенциальном направлении, отношение (V.4а) может быть выражено через конечные разности:

$$\Delta W = \sigma \Delta s; \qquad \sigma = \Delta W/\Delta s, \qquad \text{Дж/м}^2 \text{ или эрг/см}^2 \qquad (V.4б)$$

В данном случае σ — работа образования единицы поверхности. Этот энергетический параметр, как мы увидим дальше, в силовом выражении численно равен поверхностному натяжению границы раздела фаз.

Поверхностный слой также может подвергаться воздействию изменений температуры и состава. Поэтому для определения его состояния необходимо, кроме s, задать еще две независимые переменные. При выборе в качестве переменных поверхностных энтропии S^s и состава n_i^s мы получим фундаментальное уравнение (V.6) для U^s, которое, как показал Гиббс, подобно известному уравнению (V.5) для объемной фазы:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \qquad (V.5)$$

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \qquad (V.6)$$

Уравнение (V.6) находят путем вычитания двух уравнений (V.5) для двух объемных фаз из выражения для U всей системы.

Гиббс показал, что для плоского поверхностного слоя уравнение (V.6) справедливо при любом положении разделяющей поверхности; для искривленной поверхности к нему добавляются члены, связанные с кривизной. Однако и в этом случае всегда можно найти такое положение разделяющей поверхности, названное Гиббсом поверхностью натяжения*, при котором справедливо равенство (V.6).

Отметим различие в знаках для членов, выражающих механическую работу в уравнениях (V.5) и (V.6). Связано оно с тем, что работа, совершаемая над системой, приводит в объемных фазах к уменьшению объема V, а в поверхностном слое — к увеличению s ($ds > 0$).

Общее выражение для изменения энергии любой гетерогенной системы, учитывающее, наряду с объемными фазами, поверхностные слои, записывается на основании уравнений (V.3), (V.5) и (V.6) следующим образом:

$$dU = \sum_\alpha T^\alpha dS^\alpha - \sum_\alpha P^\alpha dV^\alpha + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_s T^s dS^s + \\ + \sum \sigma ds + \sum_s \sum_i \mu_i^s dn_i^s \qquad (V.7)$$

* Не следует путать с понятием «поверхностное натяжение».

В состоянии равновесия, по Гиббсу:

$$T^{\alpha} = T^{s} \qquad \text{и} \qquad \mu_i^{\alpha} = \mu_i^{s} \tag{V.8}$$

Аналогичное выражение получают для изменения свободной энергии Гельмгольца во всей системе:

$$dF = -\sum_{\alpha} S^{\alpha}\, dT^{\alpha} - \sum_{\alpha} P^{\alpha}\, dV^{\alpha} + \sum_{\alpha}\sum_{i} \mu_i^{\alpha}\, dn_i^{\alpha} - \sum_{s} S^{s}\, dT^{s} + \\ + \sum_{s} \sigma\, ds + \sum_{s}\sum_{i} \mu_i^{s}\, dn_i^{s} \tag{V.9}$$

Следует подчеркнуть, что уравнения (V.7) и (V.9) — общие фундаментальные уравнения, описывающие любую гетерогенную систему, однако в обычной термодинамике ограничиваются частными формами этих уравнений, пренебрегая последними тремя членами, относящимися к поверхностным слоям.

Аналогичные уравнения могут быть написаны для изменений энтальпии (H), свободной энергии Гиббса (G) и для других функций. Из уравнения (V.9), а также из выражения для dG получают следующие определения σ:

$$\sigma = (\partial F/\partial s)_{T,\, V,\, n_i} \tag{V.10};$$

$$\sigma = (\partial G/\partial s)_{T,\, P^{\alpha},\, n_i} \tag{V.11}$$

Для механической работы в поверхностном слое существует два варианта выбора переменной: s и σ. Для второго варианта вводят вспомогательные функции типа $\bar{U} = U - \sigma s$ и $\bar{F} = F - \sigma s$. Дифференцирование и подстановка из уравнений (V.7) и (V.9) дает выражения для $d\bar{U}$ и $d\bar{F}$, отличающиеся от (V.7) и (V.9) тем, что вместо члена $\sum_s \sigma\, ds$ они содержат член $\sum_s s\, d\sigma$. Аналогичные выражения получают для функции $\bar{H}$, $\bar{G}$ и др.

Таким образом, учет всех возможных изменений в поверхностном слое приводит к увеличению числа термодинамических функций вдвое.

Метод слоя конечной толщины разработан главным образом голландскими физико-химиками*. В нем оперируют не избыточными, а полными значениями энергии, энтропии, массы и других функций в объеме V^s поверхностного слоя. Это приводит к более сложным формулировкам (связанным, например, с необходимостью включения механической работы в объеме V^s), а также к неопределенности в выборе его границ (см. выше). В то же время все величины при таком подходе приобретают более ясный физический смысл. Метод конечной толщины становится в настоящее время особенно привлекательным, так как, включая параметр δ, он позволяет находить эту величину, что весьма важно для учения о по-

* Это название едва ли корректно, поскольку и в методе Гиббса поверхностный слой представляется имеющим конечную толщину. Более подробно о методе см [5].

верхностном слое и для всей коллоидной химии. Так, на основе теории слоя конечной толщины определены границы значений δ для ряда систем [5].

V.2. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ

Для плоского поверхностного слоя величина σ не зависит от положения разделяющей поверхности. Это утверждение доказывается в работе Гиббса. Определение σ как удельной работы образования поверхности или удельной избыточной свободной поверхностной энергии было дано около ста лет назад. Однако эта величина была введена в физику значительно раньше (еще до появления понятия энергии) в качестве поверхностного натяжения, т. е. силы, стягивающей гипотетическую пленку (аналогичную эластичной пленке) на поверхности жидкости и противодействующей ее растяжению.

Единство энергетического и силового подходов может быть продемонстрировано при помощи простой модели, на которой проводится мысленный эксперимент. Погрузим рамку (рис. V.3) в водный раствор мыла; после извлечения из раствора на ней образуется двухсторонняя пленка, стягивающая подвижную часть рамки длиной l. Уравновесив эту стягивающую тангенциальную * силу f грузом p, превосходящим f на бесконечно малую величину, растянем пленку изотермически и обратимо на dh. Затрата работы равна произведению силы p на путь dh, т. е. $dW = pdh$. Увеличение свободной поверхностной энергии равно в этом процессе $\sigma ds = \sigma \cdot 2ldh$ (для двухсторонней пленки). Сравнение двух выражений показывает, что *свободная поверхностная энергия единицы поверхности равна силе, отнесенной к единице длины*:**

$$\sigma = p/2l \qquad \text{(V.12)}$$

Размерности в обоих определениях должны совпадать. Действительно: $Дж/м^2 = Н \cdot м/м \cdot м = Н/м$; $эрг/см^2 = дин \cdot см/см \cdot см = дин/см$. Таким образом, σ может быть представлена как стягивающая сила, направленная тангенциально и отнесенная к единице длины контура.

Оба определения вполне эквивалентны, поскольку работу увеличения поверхностного слоя в тангенциальной плоскости всегда можно формально представить как работу против силы, действующей в этой плоскости. Поэтому для поверхностного слоя действительны уравнения механического равновесия упругой пленки, известные из механики, и σ может быть выражена строго через две компоненты (тангенциальную и нормальную) тензора давления. Следует заметить, что никаких «особых» сил, отличных от межмолекулярных, в поверхностном слое нет.

---

* Направленную вдоль касательной к поверхности.

** Эта формулировка является строгой для границы жидкость — газ. Для границы твердого тела часть работы затрачивается на изменение внутренних напряжений в твердой фазе (см. раздел IX. 1).

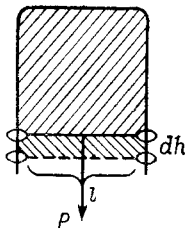


Рис. V. 3. Растяжение пленки (рамка Дюпре).

Ввиду отсутствия «особых сил», проводимую иногда аналогию поверхностного слоя с эластичной пленкой нельзя принимать буквально, тем более, что при растяжении такой пленки сила возрастает пропорционально деформации (по закону Гука), тогда как для однородной границы жидкость — газ $\sigma = \text{const}$, независимо от s. Тем не менее, силовая трактовка σ, основанная на строгих законах механики, является столь же правомерной, как и энергетическая.

Рассмотрим более подробно величину σ на границе чистой неассоциированной жидкости с воздухом или собственным паром. С увеличением температуры значение σ уменьшается. Объясняется это тем, что межмолекулярные силы падают с увеличением среднего расстояния между молекулами и избыток энтропии в поверхностном слое ($S^s = -\partial F/\partial T$) оказывается существенно положительным. Следовательно, изотермический обратимый процесс образования поверхности должен идти с поглощением теплоты; для поддержания $T = \text{const}$ необходим подвод ее извне.

Таким образом, полная энергия образования поверхностного слоя U^s больше энергии Гельмгольца F^s. Соотношение между ними определяется уравнением Гиббса — Гельмгольца, которое может быть записано для удельных величин в виде

$$\mathscr{E} = \sigma - T\,(\partial\sigma/\partial T)_V \qquad \text{(V. 13)}$$

где $\mathscr{E}$ — полная поверхностная энергия на 1 см^2 слоя (для однородной поверхности при $V = \text{const}$).

Экспериментальные данные по измерению σ при различных T (рис. V. 4) показывают, что σ вдали от критической точки $T_{кр}$ уменьшается линейно с ростом T. В окрестности $T_{кр}$ различие в свойствах сосуществующих объемных фаз все более нивелируется ($\partial\sigma/\partial T \to 0$), поверхностный слой исчезает и $\sigma = 0$ при $T = T_{кр}$. Следовательно, в линейной области:

$$\partial\sigma/\partial T = \text{const} \qquad \text{(V. 14)}; \qquad \partial^2\sigma/\partial T^2 = 0 \qquad \text{(V.15)}$$

Дифференцирование уравнения (V. 13) по T с учетом (V. 15) дает:

$$\partial\mathscr{E}/\partial T = \partial\sigma/\partial T - \partial\sigma/\partial T - T\,(\partial^2\sigma/\partial T^2); \qquad \partial\mathscr{E}/\partial T = 0, \qquad [\mathscr{E} \neq \mathscr{E}\,(T)] \qquad \text{(V. 16)}$$

Таким образом, величина $\mathscr{E}$ является температурным инвариантом. Благодаря этому свойству удельная поверхностная энергия — одна из важнейших характеристик межмолекулярных сил в чистых жидкостях. Для воды (при 20 °С) $\sigma = 72{,}75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2 или 72,75 эрг/см^2; $\mathscr{E} = 118{,}0$ эрг/см^2 (от 4 до 100 °С).

Величина σ (измеряемая непосредственно и используемая обычно чаще, чем $\mathscr{E}$) — также важнейшая молекулярная константа (при $T = \text{const}$), характеризующая полярность жидкости. В учении о поверхностных явлениях термином полярность обозначают *интенсивность поля молекулярных сил*. Эта характеристика межмолекулярного сцепления связана, в основном, с такими параметрами

жидкости, как дипольный момент μ, поляризуемость α и диэлектрическая проницаемость ε.

Сопоставление значений σ для различных веществ показывает, что полярность в общем растет с увеличением значений μ и ε, но простой связи между ними нет:

Вещество	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м (20 °С)	Вещество	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м (20 °С
Гексан	18,4	Анилин	42,9
Этиловый спирт	22.8	Глицерин	63,4
Ацетон	23,7	Вода	72,75
Уксусная кислота	27,8	Ртуть	471,6
Бензол	28,9		

Наблюдаемые отступления показывают, что наряду с электростатической существуют и другие компоненты молекулярных сил, проявляющиеся, в частности, для молекул с двойными связями (C_6H_6, $C_5H_5NH_2$). Отметим, что ртуть не является электрически полярной (дипольной) жидкостью, однако интенсивность силового поля для Hg весьма велика.

Значения σ для границы жидкости с воздухом и с собственным паром вдали от $T_{кр}$ практически совпадают. Интенсивностью силового поля в газовой фазе можно пренебречь (при $T \ll T_{кр}$).

Для границы двух несмешивающихся жидкостей силовое поле второй фазы всегда необходимо учитывать. Действие силовых полей обычно является аддитивным и значение σ для границы двух жидкостей, называемое п о г р а н и ч н ы м или межфазным натяжением, определяется разностью их интенсивностей. Существование аддитивности действия молекулярных сил выражается *правилом Антонова*, согласно которому пограничное натяжение равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (на границах с воздухом) в условиях взаимного насыщения. Применяя индексы агрегатного состояния, можно записать это правило следующим образом:

$$\sigma_{ЖЖ} = \sigma^1_{ЖГ} - \sigma^2_{ЖГ} \qquad (V.17)$$

Например, для границы вода — бензол $\sigma^1_{ЖГ}$ относится к насыщенному раствору бензола в воде, $\sigma^2_{ЖГ}$ — к насыщенному раствору воды в бензоле.

С уменьшением разности полярностей взаимная растворимость жидкостей чаще всего увеличивается, свойства сосуществующих фаз, и, следовательно, значения $\sigma^1_{ЖГ}$ и $\sigma^2_{ЖГ}$ становятся все более близкими и $\sigma_{ЖЖ}$ уменьша-

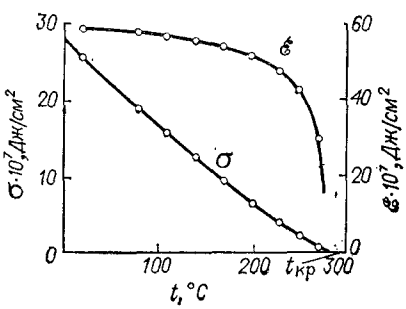


Рис. V. 4. Зависимость поверхностного натяжения и полной поверхностной энергии четыреххлористого углерода от температуры.

ется — в пределе до нуля с исчезновением межфазной границы. Последнее наступает при достижении неограниченной растворимости.

На границе твердого тела с жидкостью или газом также существует избыточная свободная поверхностная энергия $\sigma_{тж}$ ($\sigma_{тг}$). Трактовка этой величины как межфазного натяжения затруднена вследствие необратимости процессов образования новой поверхности; сравнение с эластичной пленкой является в этом случае еще менее наглядным. Значения $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$ для большинства твердых тел превышают значения $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{жж}$, поскольку интенсивность силового поля в твердых телах больше, чем в жидких. В настоящее время не существует строгих методов экспериментального определения $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$ ввиду трудности измерения работы обратимого изменения σ на этих границах. Однако косвенные методы и теоретические расчеты показывают, что значения $\sigma_{тг}$ для твердых тел имеют обычно порядок сотен и даже тысяч эрг/см^2 при комнатной температуре (см. раздел IX. 1).

Рассмотрим далее трехфазные системы, например, каплю жидкости на твердой поверхности или пористое тело, частично заполненное жидкостью. В таких системах сосуществуют три объемные фазы, разделенные и в то же время связанные тремя поверхностными слоями, каждый из которых характеризуется собственным, независимым от других значением σ (или $\mathcal{E}$). Их соотношение определяет условия сосуществования объемных фаз, в частности условия механического равновесия. От этих величин зависит и поведение жидкости на поверхности твердого тела,— будет ли она растекаться или, наоборот, собираться в капли.

V.3. СМАЧИВАНИЕ

Исследуем два различных варианта поведения жидкой капли на твердой поверхности (рис. V. 5). Пусть в начальный момент капля имеет форму полусферы. Условие самопроизвольного растекания капли определяется неравенством $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$, при котором замена поверхности с большей свободной энергией на поверхность с меньшей свободной энергией в процессе растекания приведет к уменьшению запаса энергии в системе. Поскольку, однако, в этом процессе увеличивается свободная энергия поверхностного слоя на границе ЖГ, качественное рассмотрение позволяет предсказать возможность остановки процесса при значениях ($\sigma_{тг} - \sigma_{тж}$), соизмеримых с $\sigma_{жг}$ (рис. V. 5, *а*), или неограниченного растекания при $\sigma_{тг} - \sigma_{тж} > \sigma_{жг}$.

Во втором варианте, при $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$, очевидно, что уменьшение свободной поверхностной энергии системы $s\Delta\sigma$ приводит к самопроизвольному уменьшению площади контакта в процессе стягивания капли (рис. V. 5, *б*).

В первом случае происходит смачивание, а во втором — несмачивание твердого тела жидкостью.

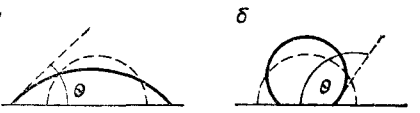


Рис. V. 5. Растекание капли на твердой поверхности:
а — смачивание ($\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$); *б* — несмачивание ($\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}$).
Штриховые линии показывают положение капли в начальный момент.

Мерой смачивания являются равновесный краевой угол θ, определяемый как угол *между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз.* Поскольку этому определению удовлетворяют два угла, условились отсчитывать θ в сторону жидкой фазы *. Очевидно, что в случае смачивания $\theta < 90°$, а при несмачивании $\theta > 90°$.

Таким образом, смачивание, характеризуемое величиной θ, зависит от соотношения значений σ на границах соприкасающихся фаз. Для получения количественной связи рассмотрим состояние равновесия для жидкости, смачивающей вертикальную твердую стенку (рис. V.6) и химически с ней не взаимодействующую. При бесконечно малом смещении линии смачивания l вниз на величину $AB = dh$ затрата работы на увеличение поверхности ТГ составляет $l\,dh\,\sigma_{ТГ}$. В то же время энергия системы уменьшается за счет уменьшения поверхностей ТЖ и ЖГ на величину:

$$l\,dh\sigma_{ТЖ} + lBC\sigma_{ЖГ} = l\,dh\sigma_{ТЖ} + l\,dh\cos\theta\cdot\sigma_{ЖГ}$$

В состоянии равновесия $dF = 0$ и, приравнивая эти выражения, находим:

$$\cos\theta = (\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ})/\sigma_{ЖГ} \qquad (V.18)$$

Уравнение (V.18), определяющее условия смачивания, — математическое выражение *закона Юнга* **. Анализ его подтверждает следствия, полученные на основе качественных представлений:

$$\begin{aligned} &\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}; \quad \cos\theta > 0; \quad \theta < 90° \text{ (смачивание)} \\ &\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}; \quad \cos\theta < 0; \quad \theta > 90° \text{ (несмачивание)} \\ &\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ}; \quad \cos\theta = 0; \quad \theta = 90° \end{aligned} \qquad (V.19)$$

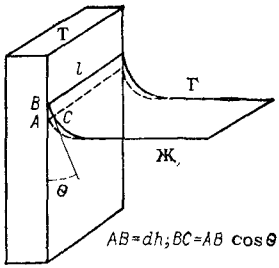
При изучении явлений смачивания практическая цель состоит часто в умении предсказать значение θ для реальной системы на основании данных о химической природе и структуре объемных фаз.

Поскольку, однако, величины $\sigma_{ТГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$, входящие в уравнение (V.18), обычно неизвестны, целесообразно рассмотреть молекулярные силы и их работу, определяющую значения всех σ_{ij} и, следовательно, θ

---

* В системах типа $ТЖ_1Ж_2$ θ отсчитывают в сторону более полярной из двух жидких фаз (обычно — воды).

** Обычно приводимый в учебниках вывод закона Юнга на основе геометрического рассмотрения равновесия сил является нестрогим, поскольку соотношение между $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$ и проекцией $\sigma_{ЖГ}$ на плоскость твердой поверхности не определяет полностью механического равновесия (есть еще одна составляющая, направленная по нормали вверх).



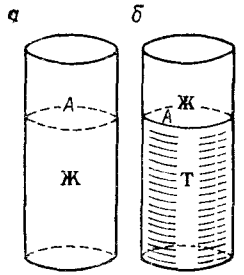


Рис. V. 6. Схема к выводу формулы Юнга для краевого угла

Рис. V. 7. Схемы, иллюстрирующие понятия когезии и адгезии.

Назовем силами когезии (слипания) те, которые действуют между молекулами внутри фазы, а адгезии (прилипания) — между молекулами, находящимися в разных фазах. В соответствии с этим работу когезии W_c определяют как необходимую для разрыва однородной объемной фазы; относят ее к единице площади разрыва. Как видно из рис. V. 7, *а*, эта работа разрыва (в плоскости A) равна

$$W_c = 2\sigma_{ЖГ} \qquad (V.20)$$

поскольку при этом образуются две новых поверхности ЖГ.

Работа адгезии W_a, также относимая к единице площади, определяется как работа разрыва межфазного поверхностного слоя (рис. V. 7, *б*). Затрачивается она на образование двух новых поверхностей и выигрывается за счет исчезновения свободной энергии исходной межфазной границы. Для системы ТЖ эта работа, как видно из рис. V. 7, *б*, равна:

$$W_a = \sigma_{ЖГ} + \sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} \qquad (V.21)$$

Анализ (V. 21) показывает, что межфазное натяжение $\sigma_{ТЖ}$ тем меньше, чем больше межфазное взаимодействие W_a на этой границе раздела. Физический смысл этого утверждения заключается в том, что свободная энергия уменьшается за счет работы сил взаимодействия.

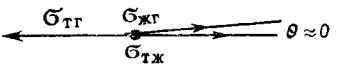
Из уравнений (V. 18) и (V. 21) следует *уравнение Дюпре*

$$W_a = \sigma_{ЖГ}(1 + \cos\theta) \qquad (V.22)$$

используя которое можно вычислить W_a по экспериментально измеренным значениям $\sigma_{ЖГ}$ и $\cos\theta$ *. Оно показывает, что чем больше адгезия, тем больше $\cos\theta$, т. е. смачивание. Таким образом, силы межфазного взаимодействия (адгезионные силы) стремятся растянуть каплю, в то время как силы когезии стягивают каплю до полусферы, препятствуя растеканию, поскольку с ростом знамена-

* Одним из методов измерения θ — проецирование увеличенного изображения капли жидкости или пузырька воздуха на экран (см. [2, с. 133]).

Рис. V. 8. Неограниченное растекание.



теля уравнения (V.18), пропорционального W_c, уменьшается абсолютное значение $\cos\theta$.

Уравнение (V.22) позволяет выразить условие смачивания — $\cos\theta > 0$ в терминах работы. С учетом уравнения (V.20) находим:

$$W_a > 0{,}5W_c \qquad (V.23)$$

Для случая полного несмачивания ($\theta = 180°$, $\cos\theta = -1$) уравнение (V.22) дает: $W_a = 0$. Этот результат не имеет физического смысла, поскольку трудно представить себе полное отсутствие взаимодействия между двумя соприкасающимися фазами. Действительно, мы не знаем случаев, когда измеренные краевые углы превышали бы 150°.

При $W_a = W_c$ растекание становится неограниченным, поскольку $\theta = 0$, согласно (V.22) и $\sigma_{тг} > \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$ (рис. V.8).

Разность $W_a - W_c$ называют коэффициентом растекания. Следует отметить, что случай $W_a > W_c$ противоречит уравнению (V.22), согласно которому $W_a \leqslant W_c$. Действительно, это уравнение, как и закон Юнга, ограничено условием равновесия, тогда как неограниченное растекание является состоянием неравновесным, к которому уравнения (V.18) и (V.22) неприменимы.

Уравнения (V.20) — (V.22) позволяют оценить искомое значение θ на основании значений параметров W_a и W_c, которые можно всегда связать, хотя бы качественно, с природой фаз, с их полярностью.

Так, вода хорошо смачивает стекло, алюмосиликаты, ионные кристаллы и другие поверхности, несущие ионы или образующие их в процессе гидратации. В этих случаях ион-дипольное взаимодействие (W_a) больше диполь-дипольного (W_c). В то же время вода не смачивает парафин и другие неполярные вещества, поскольку значение W_c для воды, сильно полярной жидкости, весьма значительно. Гептан, этиловый спирт, бензол и другие жидкости с малыми значениями $\sigma_{жг}$ и W_c смачивают практически любую твердую поверхность. Наоборот, ртуть ($\sigma_{жг} \approx 470 \cdot 10^3$ Н/м), как правило, не смачивает твердые поверхности, за исключением некоторых металлов.

V.4. ФЛОТАЦИЯ

В основе флотации лежит процесс избирательного смачивания; основные виды флотации — пенная, масляная и пленочная.

Флотация исключительно важна в горнодобывающей промышленности, поскольку позволяет экономично отделять измельченную руду от пустой породы. В настоящее время в мире перерабатывается флотационным методом 10^9 тонн руды в год.

Наибольшее распространение получила пенная флотация, которую проводят следующим образом. Измельченную породу,

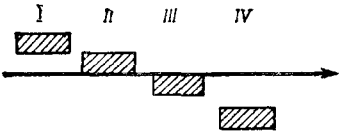


Рис. V. 9. Схема перехода твердого тела из газообразной среды в жидкую.

содержащую рудные включения, перемешивают с водой до получения густой суспензии (пульпы), через которую непрерывно снизу вверх пропускают поток пузырьков воздуха. Добавление специальных пенообразователей создает условия для образования в пульпе пены с очень большой суммарной площадью границы раздела вода — воздух. Частички руды, содержащей чистые металлы или их сульфиды (вещества неионогенной природы), смачиваются водой хуже, чем частицы пустой породы (кварц, алюмосиликаты). Поэтому частицы руды «прилипают» к пузырькам пены, всплывают вместе с ними и собираются в специальном отстойнике.

В процессе масляной флотации вместо пены используют эмульсию, и частицы руды всплывают с капельками масла. При пленочной флотации измельченные частицы высыпаются на непрерывно движущуюся поверхность воды. Частицы, хорошо смачиваемые, тонут, тогда как плохо смачиваемые остаются на поверхности раздела вода — воздух, и далее снимаются с движущейся поверхности при помощи специального устройства.

Таким образом, все виды флотации не различаются принципиально между собой и основываются на различиях в значениях θ для частиц различной химической природы.

Ранее считали, что условие флотируемости состоит в отсутствии смачивания ($\theta > 90°$), характерном для гидрофобных поверхностей. Действительно, если на поверхность воды мы поместим осторожно стальную иглу, то игла плавает, несмотря на то, что $d_т > d_ж$.

Однако современная теория флотации показывает, что флотируемость может быть достигнута не только при $\theta > 90°$, но и при любых значениях $\theta \neq 0$, что значительно расширяет возможности технического применения этого процесса. Докажем это положение на примере пленочной флотации *.

Рассмотрим прохождение частицы в форме шайбы с площадями основания и боковой поверхности 1 см^2 сквозь движущуюся слева направо границу раздела вода — воздух (ЖГ) через положения *I—IV* (рис. V. 9). Исключим в этом предварительном рассмотрении силу тяжести. Тогда возможность самопроизвольного перехода из каждого положения в последующее определяется условием уменьшения F^s, например, переход из *I* в *II* произойдет в том случае, если уменьшение энергии в результате исчезновения поверхностей ТГ и ЖГ, будет бо́льшим, чем увеличение ее, связанное с образованием новой границы ТЖ. Таким образом, возможность перехода определяется неравенством: $\sigma_{тг} + \sigma_{жг} \geqslant \sigma_{тж}$. Подобным же обра-

* Доказательство легко распространить на другие виды флотации.

зом запишем условия для всех возможных переходов:

$$I \longrightarrow II \quad \sigma_{тг} \geqslant \sigma_{тж} - \sigma_{жг} \tag{V.24}$$

$$II \longrightarrow III \quad \sigma_{тг} \geqslant \sigma_{тж} \tag{V.25}$$

$$III \longrightarrow IV \quad \sigma_{тг} \geqslant \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \tag{V.26}$$

Сопоставление неравенств (V.24) и (V.26) показывает, что условия каждого последующего перехода становятся все более жесткими, включая в себя предыдущие, поскольку все значения σ являются существенно положительными. Выполнение (V.26) означает, что условия (V.24) и (V.25) также выполнены.

Вычитая $\sigma_{тж}$ из обеих частей неравенств и заменяя $\sigma_{тг} - \sigma_{тж}$ на $\sigma_{жг}\cos\theta$ по (V.18), можно выразить условия переходов величинами краевого угла:

$$I \longrightarrow II \quad \cos\theta \geqslant -1; \qquad \text{любые } \theta \tag{V.27}$$

$$II \longrightarrow III \quad \cos\theta \geqslant 0; \qquad \theta \leqslant 90° \tag{V.28}$$

$$III \longrightarrow IV \quad \cos\theta = 1; \qquad \theta = 0° \tag{V.29}$$

Мы видим, что переход $I \rightarrow II$ совершается всегда; $II \rightarrow III$ — только при смачивании; $III \rightarrow IV$ — только при неограниченном растекании. Несмачивание остановит частицу в положении *II*. Общее же условие флотируемости (закрепления частицы на поверхности в положениях *II* или *III*) определяется запрещением перехода $III \rightarrow IV$ [см. (V.26)], а именно, условием:

$$\sigma_{тг} < (\sigma_{тж} + \sigma_{жг}); \quad (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) < \sigma_{жг}; \quad \sigma_{жг}\cos\theta < \sigma_{жг}; \quad \theta > 0° \tag{V.30}$$

Таким образом, флотация протекает при любых положительных значениях θ. Однако в практических условиях **флотирующая сила**, удерживающая частицу и равная

$$f = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} - \sigma_{тг} = \sigma_{жг}(1 - \cos\theta) > 0$$

должна быть больше силы тяжести, т. е. веса частицы mg. Это условие может быть выполнено всегда за счет уменьшения размеров частиц, поскольку сила тяжести убывает пропорционально кубу, а флотационная — линейному размеру. Следовательно, теория флотации позволяет вычислить необходимую для флотации степень измельчения, если из опыта известны $\sigma_{жг}$ и $(1 - \cos\theta)$.

Коллоидная химия открывает возможности для решения практической задачи — увеличения разности $(1 - \cos\theta)$ путем повышения гидрофобности. Это достигается посредством **модификации** поверхности частиц. Добавление к пульпе специальных веществ — **коллекторов** (**собирателей**) приводит к изменению свойств поверхности, вследствие адсорбции этих веществ (см. гл. XI). Наряду с коллекторами и пенообразователями добавляют **активаторы** и **депрессоры** — реагенты, варьирующие действие коллекторов. Все вещества, применяемые в процессе флотации, называются **флотореагентами**.

Для свинцовых и медных руд в качестве коллекторов широко используют ксантогенаты $S=C\begin{matrix}O-R\\ \diagdown\\ S^-K^+\end{matrix}$, образующие на поверхности частиц гидрофобную пленку; $Pb(OH)_2 + 2ROCS_2^- \longrightarrow Pb[ROCS_2]_2 + 2OH^-$. Активатором этого процесса является кислород (растворенный в воде), окисляющий молекулы коллектора.

Процесс флотации сложен и не всегда легко управляем: так, цинковые руды флотируются ксантогенатами плохо; поэтому руду предварительно обрабатывают раствором активатора — сульфата меди, который образует тонкий осажденный слой меди на поверхности частиц цинковой руды.

Для хорошей флотации важно, чтобы краевой угол был достаточно велик; акт прилипания пузырька к частице требует вначале уплощения верхней части всплывающего пузырька с дальнейшим разрывом тонкой водной пленки между ним и частицей; первая стадия требует затраты работы * в процессе адгезионного взаимодействия, которое вследствие этой затраты осуществляется далеко не всегда ** даже при достаточно больших краевых углах. Практика показывает, что во многих случаях флотация оптимальна при небольших концентрациях коллектора; дело в том, что рост концентрации, увеличивая краевой угол (гидрофобность), может в то же время стабилизировать трехфазную границу твердое тело — жидкость — воздух и затруднять прорыв пленки.

Флотационные процессы широко используют и для переработки многих нерудных минералов. Так, для отделения барита и кальцита от окислов используют в качестве коллектора олеиновую кислоту; она образует нерастворимые соли с щелочноземельными металлами, покрывающие частицы поверхностной пленкой, гидрофобной за счет неполярных углеводородных радикалов.

Флотационное разделение приобретает за последнее время все больший размах и широту. Так, в сочетании с методами конденсационного получения дисперсных систем (раздел II. 2)[3*] его используют для коллоидно-химического извлечения молекулярных и ионных компонентов из растворов. За последнее десятилетие в технологию прочно вступила *молекулярная и ионная флотации*. Например, добавление растворимых солей жирных кислот (мыл) к растворам, содержащим ионы щелочноземельных или тяжелых металлов (Ba, Ca, Cu, Zn и др.), приводит к образованию нерастворимых мыл, объединяющихся в коллоидные частицы, которые затем легко флотируются. Этот метод перспективен для извлечения следов ценных металлов из воды Океана.

V. 5. КАПИЛЛЯРНОЕ ДАВЛЕНИЕ

При смачивании возникает искривление поверхности, изменяющее свойства поверхностного слоя. Существование избытка свободной энергии у искривленной поверхности приводит к так называемым *капиллярным явлениям* — весьма своеобразным и важным. Своеобразие их заключается, например, в том, что давления

* На увеличение площади границы раздела жидкость — газ.

** Однако, если пузырек входит в полусферическое углубление, его форма не искажается, что облегчает адгезию.

3* Также основанными на синтезе нерастворимых соединений.

в двух объемных фазах, разделенных искривленной поверхностью, оказываются различными в состоянии равновесия. Эти явления существенны для дисперсных систем, характеризующихся большой кривизной $(1/R)$. Найдем выражение для давлений в объемных фазах при наличии искривленного поверхностного слоя. Проведем вначале, для уяснения физического смысла, качественное рассмотрение на примере мыльного пузыря.

Если в процессе выдувания пузыря открыть конец трубочки, то пузырь, находящийся на другом конце, начнет уменьшаться в размерах и втянется в трубку. Поскольку в этом обратном процессе воздух внутри пузыря сообщается с атмосферой, то для поддержания равновесного состояния давление изнутри должно быть больше внешнего. Если в этом опыте соединить трубку с манометром, то на нем устанавливается некоторая разность уровней, регистрирующая избыточное давление (ΔP) в объемной фазе газа с вогнутой стороны поверхности пузыря.

Для нахождения количественной зависимости между ΔP и $1/R$ используем общее термодинамическое выражение для энергии Гельмгольца, полученное нами ранее.

Рассмотрим две объемные фазы α и β, разделенные сферической поверхностью, находящиеся в состоянии равновесия при $T = \text{const}$, например, пузырек газа (α) в жидкой среде (β), или каплю жидкости (α) в фазе пара (β). В состоянии равновесия возможны вариации поверхности δs и объема δV пузырька без переноса вещества из одной фазы в другую, т. е. $dn_i = 0$. Пусть V увеличится на dV, а s — на ds. В этих условиях выражение (V.9) дает:

$$dF = -\sum_{\alpha} P^{\alpha}\, dV^{\alpha} + \sum \sigma\, ds$$

$$dF = -P^{\alpha}\, dV^{\alpha} - P^{\beta}\, dV^{\beta} + \sigma\, ds \qquad \text{(V.31)}$$

В состоянии равновесия при постоянстве общего объема системы, всех n_i и T, $dF = 0$ (над системой не совершается работа и она работы не совершает).

Из уравнения (V.31), с учетом $dV^{\alpha} = -dV^{\beta}$, находим:

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \sigma \cdot ds/dV^{\alpha} \qquad \text{(V.32)}$$

Таким образом: $P^{\alpha} > P^{\beta}$.

Учитывая, что $V^{\alpha} = {}^{4}/_{3}\pi R^3$ и $s = 4\pi R^2$, где R — радиус кривизны, получаем:

$$ds/dV^{\alpha} = 2/R \qquad \text{(V.33)}$$

Подстановка соотношения (V.33) в (V.32) дает *уравнение Лапласа — Юнга*:

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = 2\sigma/R \qquad \text{(V.34)}$$

Для эллипсоида вращения с главными радиусами кривизны R_1 и R_2 закон записывается так:

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \sigma\,(1/R_1 + 1/R_2) \qquad \text{(V.34a)}$$

Разность $P^{\alpha} - P^{\beta} = \Delta P$ называют капиллярным давлением.

Рассмотрим более подробно физический смысл и следствия закона Лапласа — Юнга, являющегося основой теории капиллярных явлений. Уравнение (V.34) показывает, что разность давлений в объемных фазах возрастает с увеличением σ и с уменьшением R. Величина R — это радиус кривизны поверхности натяжения (см. [5, с. 18]).

Оценим порядок величины капиллярного давления. Для капельки воды в фазе пара при $r = 10^{-5}$ см, $\Delta P = 73 \cdot 2 \cdot 10^5$ дин/см^2 $\approx$ $\approx$ 1,5 МПа.

Таким образом, давление внутри капли, равновесной с паром, оказывается на 1,5 МПа (15 ат) выше, чем в фазе пара. При $r = 10^{-6}$ см $\Delta P \approx 15$ МПа. Можно представить это избыточное давление как результат действия некоторой силы поверхностной «пленки», стягивающей фазу, расположенную с вогнутой * стороны поверхности разрыва, т. е. каплю. Поскольку действие равно противодействию, эта стягивающая сила вызывает повышение давления в фазе капли.

Необходимо помнить, что независимо от агрегатного состояния фаз, в состоянии равновесия давление с вогнутой стороны поверхности всегда больше, чем с выпуклой.

Уравнение (V.34) дает основу для экспериментального измерения $\sigma_{ЖГ}$ *методом наибольшего давления пузырьков* (см. [2, с. 95]) и другими методами.

Одно из важнейших следствий существования капиллярного давления — поднятие (опускание) жидкости в капилляре.

V.6. ИЗМЕНЕНИЕ УРОВНЯ ЖИДКОСТЕЙ В КАПИЛЛЯРАХ

Погрузим в воду часть стеклянной капиллярной трубки. В результате смачивания образуется искривленная поверхность (мениск); давление под этой поверхностью P понижено по сравнению с давлением P^0 у плоской поверхности. В результате возникает выталкивающая сила, поднимающая жидкость в капилляре до тех пор, пока вес столба не уравновесит действующую силу. Поскольку подъем жидкости обусловлен кривизной, можно предположить, что высота подъема тем больше, чем больше кривизна мениска, возрастающая по мере утончения просвета трубки.

Установим количественную зависимость высоты поднятия h от радиуса кривизны мениска R, радиуса трубки r, краевого угла θ и пограничного натяжения σ искривленного слоя, разделяющего объемные фазы.

Рассмотрим состояние равновесия двух объемных фаз α (жидкость или газ) и β (жидкость), разделяемых искривленной поверх-

* Сама фаза обладает выпуклой поверхностью.

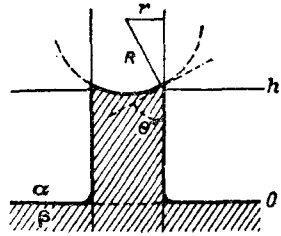


Рис. V. 10. Равновесное состояние капиллярного поднятия жидкости.

ностью в форме сферического сегмента (рис. V. 10). На нулевом уровне 0, отвечающем плоской поверхности, давление в обеих фазах в состоянии равновесия одинаково и равно, P^0 как внутри, так и снаружи трубки. На уровне h мениска давление P^β в фазе β меньше, чем на нулевом уровне в той же фазе, на величину гидростатического давления столба жидкости высотой h.

Это давление равно:

$$f/s = mg/s = shd^\beta g/s = d^\beta gh; \qquad P^\beta = P^0 - d^\beta gh$$

Аналогично, в фазе α на высоте h: $P^\alpha = P^0 - d^\alpha gh$ и

$$P^\alpha - P^\beta = gh\,(d^\beta - d^\alpha) \qquad (V.35)$$

В соответствии с геометрическим построением, показанным на рис. V. 10, можно перейти от R к r:

$$R = r/\cos\theta \qquad (V.36)$$

Из уравнений (V. 34) — (V. 36) получаем искомое выражение для высоты капиллярного поднятия, называемое *уравнением Жюрена*:

$$h = 2\sigma\cos\theta/rg\,(d^\beta - d^\alpha) \qquad (V.37)$$

Если α — пар или воздух, то $d^\beta \gg d^\alpha$, и величиной d^α в этом случае можно пренебречь.

В случае несмачивания $\cos\theta < 0$ и, согласно уравнению (V. 37), $h < 0$, т. е. уровень жидкости должен опускаться. Это и происходит, например, в случае ртути в стеклянном капилляре или воды в капилляре, стенки которого покрыты парафином, кремнеорганическими или другими неполярными соединениями.

В случае полного смачивания ($\cos\theta = 1$) получается упрощенное выражение, часто используемое на практике при небольших краевых углах:

$$h = 2\sigma/rgd^\beta \qquad (V.38)$$

Подстановка численных значений показывает, что высота поднятия, возрастающая обратно пропорционально r, достигает для тонких капилляров весьма больших величин.

Так, для воды расчет по уравнению (V. 38) ($\sigma \approx 73$ эрг/см^2, $d^\beta = 1$ г/см^3, $g = 981$ см/с^2), конечно, весьма приближенный (поскольку $\theta > 0$), показывает, что в капиллярах коллоидных размеров вода поднимается на сотни и тысячи метров:

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

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

Одно из важнейших следствий капиллярности — поднятие влаги в стенах зданий. Для борьбы с сыростью прокладывают гидроизоляцию между стеной и фундаментом, а также используют другие методы (см. раздел XII.3).

Рассмотренная теория капиллярного поднятия приводит к следующему представлению о механизме явления: смачивание задает определенный краевой угол (принудительную кривизну мениска), а возникающая разность давлений, действуя по всему сечению столба, поднимает жидкость на определенную высоту.

Измерение высоты капиллярного поднятия (см. [2, с. 98]) — один из методов определения σ на границе жидкость — газ. Для этого нет надобности измерять r капилляра — достаточно провести калибровку по жидкости с известным σ_0 (например, по воде $\sigma_0 = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 20 °С) и, используя уравнение (V.38), произвести вычисления по следующей формуле:

$$\sigma_x = h_x d_x / h_0 d_0 \cdot \sigma_0 \qquad \text{(V.39)}$$

V.7. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ДАВЛЕНИЕ ПАРА У ИСКРИВЛЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Рассмотрим малую сферическую каплю жидкой фазы α в фазе пара β. Поскольку давление в фазе α при искривлении поверхности изменяется, можно ожидать также изменения химического потенциала μ и, следовательно, давления насыщенного пара P над малой каплей, так как $d\mu/dP \neq 0$.

Используя уравнение для потенциала Гиббса G, запишем для объемной фазы α, при переменных T и P

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i$$

$$(dG/dP)_{T,\,n_i} = V; \qquad (\partial G/\partial n_i)_{T,\,P,\,n_j} = \mu_i \qquad \text{(V.40)}$$

где индекс j относится ко всем компонентам, кроме i-го.

Отсюда находим интересующую нас производную:

$$(\partial \mu_i/\partial P)_{T,\,n_i} = (\partial V/\partial n_i)_{T,\,P,\,n_j} = \bar{v} \qquad \text{(V.41)}$$

где $\bar{v}$ — парциальный мольный объем.

В процессе образования кривизны в однокомпонентной ($i = 1$) двухфазной (α, β) системе при T, S и $n_i = \text{const}$:

$$d\mu_i = \bar{v}_i\,dP = \bar{v}_i d\,(2\sigma/r) \qquad \text{(V.42)}$$

Примем $\bar{v}$ в первом приближении постоянным. Так, для воды при $r = 10^{-7}$ м и $\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м (73 эрг/см^2) по уравнению

(V.34) находим: $P = 1{,}5$ МПа (≈ 15 атм). Эта величина мала по сравнению с внутренним давлением воды ($\approx 10^3$ МПа) и поэтому справедливо допущение, что в процессе искривления поверхности дополнительного сжатия не происходит. В этом случае при интегрировании от плоской поверхности ($r = \infty$) до искривленной (r) можно вынести $\bar{v}$ за знак интеграла

$$\int_{\mu_i^0}^{\mu_i^r} d\mu_i = \bar{v}_i \int_{r=\infty}^{r} d\,(2\sigma/r); \qquad \mu_i^r - \mu_i^0 = 2\sigma\bar{v}/r \tag{V.43}$$

где μ^0 — значение μ вещества у плоской поверхности.

Из уравнения (V.43) следует, что μ в капле выше, чем у плоской поверхности, но в состоянии равновесия $\mu^{ж} = \mu^{п}$. Тогда, относя в уравнении (V.43) левую часть к пару, а правую — к жидкости, можно записать для идеальной системы:

$$\mu_i^{r\,ж} = \mu_i^{r\,п} = \mu_i\,(T) + RT \ln p^r; \qquad \mu_i^0 = \mu_i\,(T) + RT \ln p^0$$

Подстановка μ_i^r и μ_i^0 в уравнение (V.43) дает важное соотношение:

$$RT \ln (p^r/p^0) = 2\sigma\bar{v}_i/r \tag{V.44}$$

Уравнение (V.44), называемое *уравнением Томсона* *, показывает, что *давление насыщенного пара над каплей будет тем больше, чем больше* σ *и чем меньше радиус капли* r. Например, для капли H_2O с радиусом $r = 10^{-5}$ см ($\sigma = 73$, $\bar{v} = 18$) расчет дает $p^r/p^0 = 1{,}01$, т. е. давление увеличивается на 1 %. Для капли с $r = 10^{-6}$ см $p^r/p^0 = 1{,}11$.

Это следствие уравнения Томсона-Кельвина позволяет предсказать наблюдаемое явление изотермической перегонки, заключающейся в испарении малых капель и конденсации пара на более крупных, а также на плоской поверхности. Действительно, для атмосферы насыщенного пара справедливо неравенство:

$$\mu_i^{r\,ж} = \mu_i^{r\,п} > \mu_i^{0\,п} = \mu_i^{0\,ж} \tag{V.45}$$

Поскольку в одной фазе на одной высоте в состоянии равновесия не может быть двух различных значений μ_i, рассматриваемая система — неравновесна, и переход вещества через фазу пара должен вести к уменьшению μ_i: мелкие капли начнут уменьшаться вплоть до исчезновения, крупные — увеличиваться. Величина σs (пропорциональная s) будет уменьшаться самопроизвольно, в соответствии со вторым началом термодинамики.

Над вогнутым мениском жидкости $p^r < p^0$. В этом случае радиус кривизны меняет знак и для сферического мениска получается аналогичное уравнение:

$$RT \ln (p^0/p^r) = 2\sigma\bar{v}/r \tag{V.46}$$

* Лорд Кельвин.

Уменьшение p^r над вогнутым мениском жидкости, смачивающей капилляр, также легко объяснить качественно, на основе второго начала. Представим себе, что поднятие жидкости в капилляре достигло равновесного состояния в атмосфере насыщенного пара. Согласно барометрическому закону, давление уменьшается с высотой и p^r будет тем меньше, чем больше высота поднятия, пропорциональная кривизне.

Изменение p с кривизной весьма важно в теоретическом и особенно в практическом отношении, поскольку оно затрудняет образование новой фазы, например, капелек жидкости (туман) в фазе пара. Так, при охлаждении пара p уменьшается и по достижении значения p^0, отвечающего давлению насыщенного пара, равновесного с жидкостью, должна начинаться конденсация. Однако образующиеся капельки жидкости обладают, согласно уравнению (V.44), повышенным $p > p^0$, следовательно, оказываются неустойчивыми и испаряются. Для образования новой фазы (равновесного зародыша) необходимо, таким образом, пересыщение. Из уравнения (V.44) следует, что при $r = 0$, пересыщение бесконечно, следовательно, недостижимо. Однако на практике наблюдаются конечные пересыщения, приводящие к образованию капелек. Расхождение объясняется тем, что в области очень малых r ($\leqslant 10^{-7}$ см) начинает изменяться величина σ; наряду с этим и само уравнение (V.44) становится нестрогим (см. [5, с. 327]). Поэтому имеет смысл говорить о размерах зародышей, равновесных с паром в условиях практического пересыщения. Такие зародыши ($\approx 10^{-6}$ см) образуются в гомогенной среде в результате флуктуаций.

Кинетика фазового перехода, согласно теории флуктуаций, определяется уравнением

$$v = v_0 \exp\left[-(W + E_a)/RT\right]$$

где v — скорость возникновения новой фазы; $v_0 = \text{const}$; W — максимальная работа образования капли; E_a — энергия активации диффузии (обычно $E_a \ll W$); величина W является важной характеристикой фазового перехода.

Гиббс установил, что работа образования равновесного зародыша * в бесконечно большой системе равна одной трети его поверхностной энергии: $W = {}^1/_3\sigma s = {}^4/_3\pi r^2\sigma$. Приведенные уравнения позволяют, задав практически обнаруживаемую скорость процесса v, найти равновесные значения r и, следовательно, величину пересыщения p/p^0. Более подробно вопрос образования зародышей новой фазы рассматривается в специальных курсах и монографиях (см. [5, с. 316]) (см. также гл. XV).

Высокодисперсные капельки воды, составляющие туман и облака, укрупняются в процессе изотермической перегонки, образуя капли дождя.

Для облегчения конденсации пара (например, с целью искусственного дождевания) в него вводят зародыши — частицы твердой фазы (AgI и др.). Пар кон-

---

* При образовании зародыша свободная энергия системы/(см. уравнение (V.9) изменяется от $F = -PV + \mu n$ до $F' = -P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \sigma s + \mu^\alpha n^\alpha + \mu^\beta n^\beta$. Учитывая, что $V^\alpha + V^\beta = V$; $n^\alpha + n^\beta = n$; $\mu^\alpha = \mu^\beta$; $V^\alpha/s = r/3$ и $P^\alpha - P^\beta = 2\sigma/r$, находим $F' - F = W = {}^1/_3\sigma s$.

денсируется на плоских гранях частиц; возникающие пленки воды оказываются устойчивыми, поскольку не обладают значительной кривизной. В атмосфере больших промышленных городов при влажности, близкой к 100 %, происходит конденсация паров воды на частицах дыма и пыли. Поэтому количество осадков над городами намного превышает средние для данной местности значения.

Конденсация влаги на вогнутых менисках в устьях пор почвы и листьев растений может происходить при относительной влажности меньшей 100 % и приводит к образованию росы. Это явление играет большую роль в питании растений, особенно в засушливых районах. При введении в почву небольших количеств воды, достаточных для образования менисков, охлаждение (ночью), приводит к сильному увлажнению почвы за счет конденсации пара.

Рассмотренные закономерности справедливы и для систем с жидкой дисперсионной средой. Действительно, вывод уравнения (V.43) мы не ограничивали какими-либо представлениями об агрегатном состоянии фаз. Поэтому μ^r вещества, образующего частицы дисперсной фазы эмульсии или суспензии (золя), будет выше, чем μ^0 у плоской поверхности этого же вещества.

Переход вещества от большего μ к меньшему в этом случае совершенно аналогичен изотермической перегонке аэрозоля через дисперсионную среду, только «испарение» будет представлять собой растворение вещества *. Поскольку $\mu = \mu(T) + RT \lg c$, мы получаем уравнение, аналогичное (V.44), где в левой части будет стоять отношение концентраций в насыщенном растворе. Этим объясняют наблюдаемую повышенную растворимость трудно растворимых веществ (тем большую, чем меньше размер частиц), приводящую к изотермической перегонке. Для высокодисперсных систем растворимость может превышать на порядок равновесные значения при $R = \infty$.

По этой причине высокодисперсные (< 1 мкм) эмульсии неустойчивы и время их жизни невелико (порядка часов и минут).

В связи с повышенной растворимостью некоторые практически нерастворимые вещества (например, $BaSO_4$) в высокодисперсном состоянии оказываются весьма ядовитыми. В то же время некоторые тяжелые металлы, обладающие бактерицидными свойствами, в обычном состоянии практически нерастворимые, могут в некоторой степени растворяться и проявлять бактерицидное действие в высокодисперсном состоянии. Таковы препараты Ag — колларгол, протаргол.

С явлением изотермической перегонки связано образование вторичных рудных месторождений многих металлов (Cu, Zn, Cd, Ni и др.). Образующиеся в глубинных зонах земной коры (при высоких T и P) гидротермальные растворы сульфидов (или окислов) этих металлов становятся при выходе в верхние зоны пересыщенными и протекание таких растворов через участки, где имеются зерна рудных тел, приводит к росту зерен. Путем изотермической перегонки образуются также сталактиты и сталагмиты.

Все рассмотренные нами капиллярные явления выражены тем сильнее, чем выше дисперсность системы. Изменение p с R заметно усложняет поведение системы. Так, для системы вода — водяной пар правило фаз дает одну степень свободы: $f = n + 2 - r = 1 + 2 - 2 = 1$, где f — число степеней свободы, n — независимых компонентов, r — число фаз. Однако для тумана характерна не

* Аналогия между испарением и растворением вещества была сформулирована Сельми в 1848 г.

одна, а две степени свободы — давление пара не задается однозначно температурой, а зависит еще и от кривизны, иначе говоря,— от дисперсности системы. Создается впечатление, что дисперсные системы не подчиняются правилу фаз в обычной его трактовке и число степеней свободы в них увеличивается.

V. 8. О ПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛА ФАЗ К ДИСПЕРСНЫМ СИСТЕМАМ

Этот вопрос обычно не рассматривается в учебниках, а в специальной литературе трактуется весьма разноречиво. Между тем он имеет принципиальный характер, поскольку правило фаз — критерий существования системы, определяющий ее поведение. Поэтому автор позволил себе, при отсутствии общей, единой точки зрения, высказать представления по этому вопросу, носящие несколько субъективный характер.

В случае применения правила фаз к дисперсной системе возникают прежде всего два вопроса, связанные с понятием фазы: первый — следует ли считать отдельными фазами поверхности разрыва (поверхностные слои) и второй — является ли сама коллоидная частица (вернее их совокупность) отдельной фазой?

Первый вопрос более прост: качественно на него сразу же можно дать отрицательный ответ. Действительно, для сосуда с водой в атмосфере пара, если поверхность разрыва считать отдельной фазой, подсчет по правилу фаз дает ответ, лишенный физического смысла $f = 1 + 2 - 3 = 0$. Это происходит потому, что вывод правила фаз основывается на рассмотрении изменений потенциала Гиббса δG и подсчете числа степеней свободы по разности между числом независимых переменных и числом связывающих их уравнений. Поскольку в выражение для G входит член σs, то при $s = \text{const}$ оба числа увеличиваются одинаковым образом.

Действительно, в системе, состоящей из r^α объемных и r^s «поверхностных» фаз, число независимых переменных $\left(T, \tilde{P}, \sigma^1, \sigma^2 \ldots \sigma^{r^s}, n_1^1, n_2^1, \ldots n_1^2, n_2^2 \ldots\right)$ равно: $2 + r^s + (n-1)(r^\alpha + r^s)$. Число уравнений типа $\left[\mu_1^1 = \mu_1^2 = \ldots = \mu_1^{r^\alpha} = \mu_1^{r^s}, \mu_2 = \mu_2^2 = \ldots = \mu_2^{r^\alpha} = \mu^{r^s}, \mu_n = \ldots\right]$ равно: $n(r^s + r^\alpha - 1)$.

Следовательно, число степеней свободы

$$f = 2 + r^s + (n-1)(r^\alpha + r^s) - n(r^\alpha + r^s - 1) = n + 2 - r^\alpha \qquad \text{(V. 47)}$$

определяется только числом объемных фаз.

Члены, соответствующие поверхностным «фазам», исчезли, потому что, как видно из вывода, каждая из этих фаз вносит одно независимое переменное (σ) и одно связывающее фазы уравнение ($\mu^\alpha = \mu^s$). Таким образом, поверхностные «фазы» учитывать при применении правила фаз не следует.

Второй вопрос — является ли дисперсная фаза отдельной фазой — более сложен. Здесь существует два возражения. Первое связано с тем, что не всегда можно отнять от коллоидной частицы

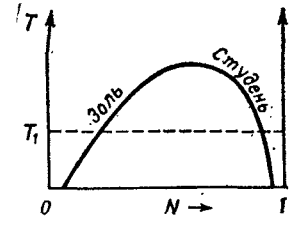


Рис. V. 11. Фазовая диаграмма системы ацетилцеллюлоза — хлороформ (N — мол. доля ацетилцеллюлозы).

или прибавить к ней бесконечно малое количество dx вещества, чтобы не изменить состав и свойства этой «микрофазы». Очевидно, для многих макромолекул (белков, нуклеиновых кислот) невозможно отнять хотя бы один атом без изменения свойств всей молекулы.

Второе возражение связано с отсутствием истинного равновесия в растворах суспензоидов. Поэтому многие авторы говорят о принципиальной неприменимости правила фаз к дисперсным системам. Однако, по существу, применение правила фаз не должно встречать возражений в тех случаях, когда система находится в метастабильном состоянии и свойства ее практически неизменны во времени.

Во всяком случае, оба возражения снимаются для растворов ВМС, находящихся в термодинамическом равновесии и представляющихся однофазными, поскольку макромолекула, как бы велика она ни была, не считается отдельной фазой. В работах Каргина, Мак Бэна и других ученых показано, что растворы ВМС подчиняются правилу фаз в обычном его выражении. Так, для системы: ацетилцеллюлоза — хлороформ, согласно Каргину*, диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис. V. 11. Каждой $T < T_{кр}$ отвечают два жидких слоя, два состояния: раствор ацетилцеллюлозы в $CHCl_3$ (золь) и раствор $CHCl_3$ в ацетилцеллюлозе (студень). Система совершенно аналогична системе из двух частично смешивающихся жидкостей (например, фенол — вода) и таким же образом описывается правилом фаз. Ограничиваясь конденсированными фазами, мы можем записать: $f = 2 + 2 - 2 = 2$. Действительно, фиксируя P и задавая T, мы можем совершенно однозначно определить состав обеих фаз. Таким образом, молекулярный коллоид ведет себя как однофазный в каждой из двух сосуществующих фаз.

Казалось бы, аналогичными свойствами должна обладать система: оловянная кислота ($H_2SnO_3 \cdot xH_2O$) — H_2O; в которой золь оловянной кислоты в воде сосуществует с гелеобразным осадком. Однако экспериментальное изучение этой системы показало, что концентрация оловянной кислоты в водном слое при $P = \text{const}$ зависит не только от T, но и от количества осадка, возрастая с увеличением его объема (так называемое *«правило осадка» Оствальда)*. Следовательно, система обладает не двумя, а тремя степенями свободы, что возможно при обычной трактовке правила фаз лишь в том случае, если и осадок, и золь вместе образуют всего одну фазу (поскольку $n = 2$ и $r = 2 + 2 - 3$).

Такому представлению трудно приписать ясный физический смысл, как и результату $r = 1$ в случае тумана, поэтому приходится признать, что в суспензоидных системах происходит увеличение

* *Каргин В. А., Папков С., Роговин З. А.* — ЖФХ, 1939, т. 13, с. 206—212.

числа степеней свободы. Это утверждение согласуется с правилом фаз лишь в том случае, если в системе появляется новая независимая переменная.

Действительно, рассмотренный материал показывает, что с повышением дисперсности изменяются свойства системы. Различные авторы вводят разные переменные (удельную поверхность s_0, кривизну ds_0/dV, число частиц в единице объема ν и другие), но все они так или иначе являются различными способами выражения дисперсности.

Поэтому, если вновь рассмотреть ход вывода правила фаз, но уже в общем случае с учетом вариаций не только σ, но и s в члене σs, можно прийти к более общему выражению для правила фаз

$$f = n + l - r \qquad \text{(V. 48)}$$

где l — число «нехимических» независимых переменных.

Для системы с одной дисперсной фазой таковыми будут T, P и дисперсность D, выраженная через какую-либо поверхностную переменную. В такой системе $l = 3$.

Оба рассмотренных нами примера (туман, оловянная кислота) удовлетворяют уравнению: $f = n + 3 - r$.

Возможны и другие пути учета дополнительной переменной. Например, для системы, в которой все поверхности искривлены, в качестве переменных можно выбрать: T, P^1, P^2, ... P^r, поскольку в каждой объемной фазе — свое значение P. В этом случае $l = r + 1$ и $f = n + 1$ *. Нетрудно убедиться, что оба рассмотренных примера удовлетворяют этому уравнению, из которого следует, что системы, включающие только искривленные поверхности, вообще не являются вариантными по отношению к числу фаз.

Уравнение (V. 48) и рассмотренные примеры показывают, что высокодисперсную систему (с одной дисперсной фазой) можно трактовать либо как гомогенную, при $l = 2$, либо как гетерогенную, и в этом случае — вводить дополнительную переменную ($l = 3$), имеющую смысл дисперсности. Оба способа формально равноправны. Следует выбрать тот, который ближе соответствует предполагаемому физическому смыслу, но нет ошибки и при другом способе трактовки. Существенно то, что на определенном этапе диспергирования система фактически становится более сложной, в ней появляется еще одна степень свободы.

Для пояснения сказанного рассмотрим в качестве модели сосуд из кварца, содержащий воду и помещенный в атмосферу водяного пара. Будем считать сосуд нерастворимым в воде. Естественно, что в описании такой системы сосуд фигурировать не должен и число степеней свободы $f = 1$ определяется формулой IA (табл. V. 1), хотя формально можно было считать кварц и как фазу, и как компонент [полагая $SiO_2 + H_2O$ (ж.) — гетерогенной системой] и получить тот же ответ ($f = 1$ по IБ). Никто, конечно, так не считает. Однако, если небольшую часть сосуда раздробить и поместить в воду (налитую в сосуд) в виде грубой суспензии, такая гетерогенная трактовка будет уже вполне естественной (IIБ),

* В общем случае для систем, включающих и объемные и поверхностные фазы теория разработана Русановым [5, с. 37].

Таблица V.1. **Вид уравнений правила фаз в системе кварц — вода — водяной пар**

№ по пор.	Система	Гомогенная трактовка (А)	Гетерогенная трактовка (Б)
I	Сосуд	$f = 1 + 2 - 2 = 1$	$(f = 2 + 2 - 3 = 1)$
II	Суспензия	$(f = 1 + 2 - 2 = 1)$	$f = 2 + 2 - 3 = 1$
III	Золь	$(f = 2 + 2 - 2 = 2)$	$f = 2 + 3 - 3 = 2$
IV	Молекулярный раствор	$f = 2 + 2 - 2 = 2$	$(f = 2 + 3 - 3 = 2)$

хотя свойства системы, по существу, не изменились. Вода осталась водой и можно, не обращая внимания на частицы SiO_2 (не влияющие на свойства системы), применить прежнюю гомогенную трактовку, принятую для воды (IIA) и получить, естественно, прежний результат.

Если теперь, в процессе диспергирования взвешенных в воде частичек, дойти до высокодисперсного золя SiO_2, произойдет изменение свойств системы: понижение температуры замерзания, давления пара и др. В системе фактически возникает вторая степень свободы. Можно выразить это в гетерогенной трактовке (IIIБ), имеющей наиболее ясный физический смысл, путем введения «поверхностной» переменной ($l = 3$). В то же время формально можно эти мельчайшие частицы, обладающие интенсивным броуновским движением (и в принципе не отличающиеся кинетически от крупных молекул), считать молекулами и применять гомогенную трактовку к системе, которая является уже не водой, а раствором SiO_2. Считая $n = 2$, получается правильный ответ ($f = 2$) и в этом случае (IIIA). Если же в нашей модели довести SiO_2 в растворе до молекулярного состояния, то эта гомогенная трактовка сразу приобретает физический смысл (IVA). Гетерогенная трактовка становится весьма формальной, но и она при $l = 3$ дает правильный результат (IVБ), а именно: $f = 2$.

Рассмотренная схема отражает длительный исторический спор о природе растворов (конец XIX в.— начало XX в.) между сторонниками суспензионной теории, считавшими коллоидные растворы принципиально отличными от «истинных», и сторонниками растворной теории, отрицавшими такое различие. Спор разрешен не был, хотя чаша весов склонилась в пользу суспензионной теории (в связи с высокой лабильностью дисперсных систем). Действительно, оба способа трактовки равноправны, однако наиболее существенным является появление в процессе диспергирования нового качества, новой степени свободы в системе.

Приведенный пример показывает и глубокую общность обоих способов трактовки. Действительно, при переходе от II к III в способе А, f возрастает за счет увеличения n, за счет введения концентрации второго компонента. В способе Б это же достигается за счет введения новой переменной, имеющей смысл дисперсности. Если в качестве такой переменной выбрать число частиц в единице объема ν (пропорциональное s_0), иначе говоря, частичную концентрацию, то оба способа становятся принципиально неразличимыми *.

* Следует отметить, что в более сложных случаях переходных систем, включающих ассоциаты, мицеллы и пр. (см. гл. XVI) вопрос выбора числа фаз и числа переменных не является столь однозначным и простым.

Таким образом, рассмотренный материал показывает, что правило фаз применимо к дисперсным системам и не может дать ответа на вопрос — является ли дисперсная система гомо- или гетерогенной. Оба способа описания представляют собой лишь различные упрощения, разные проекции отражения объективной действительности в нашем сознании и приводят, при правильном их использовании, к одинаковым правильным результатам. Можно считать дисперсную систему гомогенной и применять правило фаз в обычной его форме ($l=2$); можно считать ее гетерогенной и включать в рассмотрение (на определенном уровне дисперсности) дополнительную «поверхностную» переменную ($l=3$), имеющую смысл дисперсности. В действительности же дисперсная система представляет собой единство противоречивых сторон — непрерывности и дискретности, отражаемых в нашем сознании гомогенным и гетерогенным представлениями.

Глава VI

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР—ГАЗ

В предшествующих главах были рассмотрены закономерности, которые можно назвать коллоидно-физическими. Полученные уравнения включали физические (в частности, энергетические) и геометрические параметры. В этой главе мы переходим к химии коллоидного состояния. Химизм в дисперсных системах характеризуется составом не только отдельных фаз, но, главным образом, составом поверхностных слоев, величинами n_i^s или $\Gamma_i = n^s/s$. Величина Γ_i — мера избыточного содержания компонента в поверхностном слое — мера адсорбции.

Адсорбцией называется изменение концентрации компонента в поверхностном слое, по сравнению с объемной фазой, отнесенное к единице площади поверхности. Адсорбцию выражают в моль/см^2 или моль/м^2. Изложение адсорбционных явлений разделено для удобства на несколько глав, в соответствии с различными границами раздела фаз. При этом следует помнить, что такое деление условно и основные закономерности оказываются общими для любой границы раздела.

VI. 1. УРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИИ ГИББСА

Рассмотрим вначале качественно адсорбцию на границе раздела жидкого раствора (например, раствора этилового спирта в воде), с равновесной газовой фазой. В момент образования границы раздела составы поверхностного слоя и объемной фазы идентичны $(n_i^s=0)$ и значение σ на границе раздела сразу после перемешивания отвечает этому составу (при данной T). Далее, можно ожидать, что молекулы спирта начнут переходить из объемной фазы в поверхностный слой, снижая σ, поскольку они менее полярны молекул воды. Этот процесс пойдет самопроизвольно в сторону уменьшения σ до тех пор, пока не скомпенсируется встречным процессом диффузии (обусловленным разностью концентраций компонента в поверхностном слое и объеме фазы). Равновесие должно соответствовать минимуму энергии Гиббса всей системы

в целом. Условием равновесия будет равенство вариаций поверхностной энергии и осмотической работы.

Таким образом, мы встречаемся здесь с удивительным процессом, в котором интенсивные величины (концентрации) в самопроизвольном процессе не выравниваются как обычно, а, наоборот, расходятся, и в состоянии равновесия $c_i^s \neq c_i^a$ и $n_i^s \neq 0$. Этот замечательный результат адсорбционного процесса был предсказан Гиббсом и позже подтвержден экспериментами, показавшими, что для многих растворов c_i^s в состоянии равновесия может во много раз превышать c_i^a.

Установление равновесия сопровождается изменением значения σ на границе раздела и возникновением равновесного значения Γ растворенного вещества. Связь между этими двумя важнейшими параметрами, характеризующими энергию и состав слоя, можно получить путем рассмотрения системы, которая включает две объемные фазы и один поверхностный слой. Воспользуемся методом, предложенным Гиббсом, и запишем для поверхностного слоя уравнение (V.6): $dU = T\,dS^s + \sigma\,ds + \sum_i \mu_i\,dn_i^s$. Это дифференциальное уравнение однородно и первой степени относительно экстенсивных величин, стоящих под знаком дифференциала. Согласно теореме Эйлера, такое уравнение можно интегрировать при постоянных значениях коэффициентов (интенсивных величин). Физически это соответствует конечному увеличению S при постоянных σ, T и μ, т. е. без изменения состава поверхностного слоя:

$$U^s = TS^s + \sigma s + \mu_i n_i^s \qquad \text{(VI. 1)}$$

Рассматривая теперь любые возможные изменения системы, т. е. дифференцируя, получаем

$$dU^s = TdS^s + S^s\,dT + \sigma\,ds + s\,d\sigma + \sum_i \mu_i\,dn_i^s + \sum_i n_i^s\,d\mu_i \qquad \text{(VI. 2)}$$

и вычитая (V.6), находим:

$$S^s\,dT + s\,d\sigma + \sum_i n_i^s\,d\mu_i = 0 \qquad \text{(VI. 3)}$$

Это уравнение, относящееся к поверхностному слою, является аналогом известного уравнения Гиббса — Дюгема.

Разделив обе части на s и ограничиваясь лишь изотермическими процессами ($T = \text{const}$), приходим к общей форме уравнения Гиббса:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i\,d\mu_i \qquad \text{(VI. 4)}$$

Для бинарной системы (индекс 1 — растворитель, 2 — растворенное вещество):

$$d\sigma = -\Gamma_1\,d\mu_1 - \Gamma_2\,d\mu_2 \qquad \text{(VI. 4a)}$$

Это уравнение, содержащее искомую связь между Γ и σ, еще не дает однозначного решения, ибо содержит 2 неизвестных: Γ_1 и

Γ_2. Тем не менее, существуют пути использования уравнения (VI.4а) и притом весьма плодотворные.

Один из них заключается в наложении определенного условия при выборе положения разделяющей поверхности (ss', рис. V.1). Гиббс формулирует это условие следующим образом: *проведем разделяющую поверхность так, чтобы* $\Gamma_1 = 0$. Он доказывает, что это условие можно осуществить для любой системы. Тогда, согласно уравнениям (VI.4а) или (VI.6), находим:

$$d\sigma = -\Gamma_2 \, d\mu_2 \qquad \text{(VI.5)}$$

Для уяснения физического смысла Γ_2 при этом условии обратимся к рис. VI.1 (аналогичному рис. V.2), предположив для упрощения, что второй компонент адсорбируется преимущественно. Условие Гиббса $\Gamma_1 = 0$ требует проведения ss' так, чтобы площадь под кривой ABD (реальная система) была равна площади прямоугольника (идеализированная система), ограниченного ординатами x^s и x^α, осью абсцисс и значением $\bar{c}_1^\alpha$ в объемной фазе: $\Gamma_1 = \int_0^{x^\alpha} c_1 dx - \bar{c}_1^\alpha (x^\alpha - x^s) = 0$ (см. V.1). Тогда для Γ_2 равной, по определению, разности чисел молей в реальной и идеализированной системе

$$\Gamma_2 = \int_0^{x^\alpha} c_2 \, dx - \bar{c}_2^\alpha (x^\alpha - x^s) \neq 0 \qquad \text{(VI.6)}$$

получаем величину, равную заштрихованной площади на рис. VI.1.

Физический смысл Γ_2 оказывается, таким образом, довольно сложным и определяется, как избыток количества второго компонента в объеме, включающем единицу поверхности, по сравнению с количеством его в объеме, содержащем то же число молей растворителя. При этом сравниваемые объемы часто оказываются различными, что и показано на рис. VI.1.

Из уравнения

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT \frac{da_2}{a_2} \qquad \text{(VI.7)}$$

учитывая, что $d\mu_2 = RT \, d \ln a_2$, получаем:

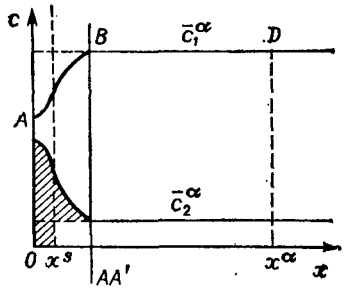
$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_T \qquad \text{(VI.8)}$$

Выражение (VI.8) представляет собой развернутую форму уравнения Гиббса. Для разбавленных растворов это выражение часто используют в менее строгой записи

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \qquad \text{(VI.8а)}$$

где c — равновесная концентрация растворенного вещества в объеме раствора.

Уравнение (VI.8а) включает производную $d\sigma/dc$, поэтому для уяснения физического смысла его целесообразно рассмотреть экс-



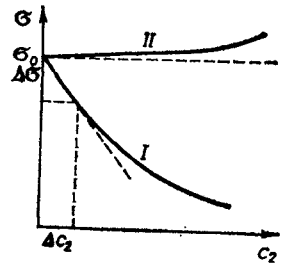


Рис. VI. 1. Изменение концентрации растворителя (1) и растворенного вещества (2) в поверхностном слое.

Рис. VI. 2. Зависимость поверхностного натяжения от равновесной концентрации (или от мольной доли) поверхностно-активного (*I*) и поверхностно-инактивного (*II*) вещества.

периментальные кривые $\sigma - c$, позволяющие оценить величину $d\sigma/dc$ графически.

Многочисленные кривые, характерные для границы раствор — газ, могут быть сведены к одному из двух основных типов, изображенных на рис. VI.2. Кривые типа *I*, отвечающие снижению σ с ростом c_2, характерны для веществ, менее полярных чем растворитель, для так называемых поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Поверхностно-активные вещества — вещества, снижающие при растворении поверхностное натяжение растворителя σ_0. К классу ПАВ (в случае водных растворов) относится большинство органических растворимых в воде соединений: кислоты и их соли, спирты, эфиры, амины, аминокислоты, белки и др. Для них σ снижается с ростом c (кривая *I*) и, следовательно, $d\sigma/dc < 0$. В этом случае, согласно уравнению (VI.8а), $\Gamma_2 > 0$; иначе говоря, адсорбция положительна. Таким образом, концентрация ПАВ в поверхностном слое оказывается большей, чем в объемной фазе — в соответствии с рассмотренным выше качественным рассуждением.

Вещества, повышающие σ *при растворении*, дают кривые типа *II* и называются поверхностно-инактивными. К этому классу относятся почти все водные растворы электролитов — кислот, щелочей, солей, т. е. веществ, диссоциирующих на ионы, и более полярных, чем вода. Для них $d\sigma/dc > 0$, и, в соответствии с уравнением (VI.8а), $\Gamma_2 < 0$, т. е. адсорбция отрицательна и $c^s < c^{\alpha}$.

Таким образом, из уравнения Гиббса следует, что ПАВ накапливаются в поверхностном слое, а поверхностно-инактивные вещества удаляются из него.

Следует отметить, что для кривых типа *I* характерно резкое снижение σ даже при малых c, тогда как для кривых типа *II* значения σ почти не отличаются от σ_0. Система как бы «сопротивляется» увеличению σ в соответствии с принципом Ле-Шателье. Более конкретно это различие можно объяснить следующим образом: объем поверхностного слоя обычно (в условиях измерения σ на

границе жидкость — газ) мал, по сравнению с объемом жидкой фазы, и небольшие количества ПАВ, переходящие из объема в поверхностный слой (при малых c), могут резко изменить его состав, и, следовательно, σ.

Наоборот, для растворов поверхностно-инактивных веществ концентрация в поверхностном слое должна быть еще меньше той малой концентрации, которая была бы в отсутствие адсорбции (при малых c_2), т. е. практически близка к чистому растворителю. Поэтому σ близко к σ_0 во всей начальной области кривой $\sigma - c_2$. Вот почему такие вещества называются инактивнымн, (а не отрицательно поверхностно-активными, как их предполагали назвать).

VI. 2. АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для растворов электролитов кривые *II*, полученные для всей области концентраций, до мольной доли $N_2 = 1$, симметричны кривым для ПАВ, но симметрия, оказывается, более сложной (с поворотом на 180°). Такую кривую получил Ребиндер для нитрита $AgPb(NO_2)_2$, неограниченно растворимого в воде при 95 °С. При $N_2 \to 1$ значение σ резко возрастает и достигает $115 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Таким образом вода является поверхностно-активной для соли и это свойство ее используют в практике, например, для понижения твердости (см. раздел XIV. 3).

В этом случае можно вместо условия $\Gamma_1 = 0$ положить $\Gamma_2 = 0$ и получить ($\Gamma_1 = d\sigma/d\mu_1$) зависимость адсорбции от активности воды; удобнее однако выразить адсорбцию воды как функцию средней активности соли, т. е. $\Gamma_1(a_2)$.

Из уравнений Гиббса — Дюгема и химического потенциала

$$\begin{gathered} n_1\, d\mu_1 + n_2\, d\mu_2 = 0; \qquad d\mu_1 = -\, n_2\, d\mu_2/n_1 \\ d\mu_2 = (z_+ + z_-)\, RTd \ln a_\pm = 2RTd \ln a_\pm \end{gathered} \tag{VI. 9}$$

для 1 — 1-зарядного электролита, учитывая, что $n_1/n_2 = 55{,}5/c_2$ и $a_\pm = f_\pm c_2$ (55,5 моль содержится в 1 кг H_2O) следует:

$$\Gamma_1 = \frac{55{,}5 f_\pm}{2RT} \frac{\partial \sigma}{\partial a_\pm} \tag{VI. 10}$$

Из опыта $\partial\sigma/\partial a_\pm \approx$ const и, согласно (VI. 10), $\Gamma_1 \sim f_\pm$. Величина $f_\pm$ в водных растворах сильных 1 — 1-электролитов и, следовательно, адсорбция воды, слегка уменьшаются с ростом концентрации. Ниже приведены значения $\Gamma_1' = 18\Gamma_1$ (г/см²) на 1 см³ (г) H_2O, вычисленные по (VI. 8) из экспериментальных данных $\sigma - a_\pm$ Харкинса для раствора NaCl:

c_2, моль/кг	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$\Gamma_1' \cdot 10^8$, см	4,00	3,45	3,25	2,82	2,57	2,35	2,30

Эти данные весьма поучительны, поскольку представляют собой эффективную толщину ($г \approx$ см³/см² = см) слоя свободной воды на

поверхности. Они близки к диаметру молекулы жидкой воды (0,276 нм) и льда (0,31 нм). Таким образом, толщина поверхностного слоя воды над водным раствором близка к статистическому монослою, несколько уменьшаясь с ростом c_2, вследствие диффузионного внедрения электролита в поверхностный слой.

VI.3. ЗНАЧЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГИББСА

Уравнение Гиббса было подтверждено экспериментально, в частности, методом среза тонких слоев с последующим их анализом, по Мак-Бену (см. [6, с. 155]), а также радиоактивными методами.

Используя уравнение Гиббса, можно найти адсорбцию Γ_2 для любого заданного значения c_2 из тангенса угла наклона касательной к экспериментальной кривой $\sigma - c$ в точке, отвечающей заданной c.

Проведенное термодинамическое рассмотрение не вскрывает механизм процесса. Для этого можно привлечь известное уже понятие полярности, как меры интенсивности молекулярного силового поля. Молекула спирта ROH, находящаяся на поверхности, втягивается в глубину объемной фазы слабее молекулы H_2O (поскольку взаимодействие $H_2O - H_2O$ сильнее, чем $H_2O - ROH$) и, попав в поверхностный слой, окажется уже вытесненной из динамической «решетки» молекул H_2O в объемной фазе; это приведет к обогащению поверхностного слоя спиртом. Наоборот, ионы, например Na^+ или Cl^-, будут втягиваться в объемную фазу сильнее молекул H_2O, поскольку силы взаимодействия $Na^+ - H_2O$ больше, чем $H_2O - H_2O$. К этому добавляются еще силы кулоновского взаимодействия $Na^+ - Cl^-$. В результате поверхностный слой обедняется электролитом.

Следует отметить, что в разбавленных растворах ПАВ концентрация в поверхностном слое может увеличиваться на порядок и более в результате адсорбции, особенно для биологически-активных веществ (холевые кислоты, белки и др.). Это имеет большое значение для биологии, ибо в соответствии с законами кинетики, во много раз увеличивается скорость процессов (в частности, ферментативных), идущих на границах раздела.

Следует подчеркнуть, что уравнение Гиббса имеет не только естественно-научное (для химии, биологии, почвоведения, геологии и др.), но и философское значение, сообщая новые черты «коллоидно-химическому» восприятию мира. В отличие от обычных процессов, идущих в сторону выравнивания интенсивных факторов (давления, температуры, концентрации, химических и электрических потенциалов), в коллоидно-химических и биологических системах процесс адсорбции направлен в сторону самопроизвольного увеличения градиентов концентрации на межфазных границах (за счет сопряженных процессов) и такая система в процессе уменьшения дисперсности всегда сможет совершить полезную (осмотическую) работу за счет $\mathrm{grad}\,\mu$.

VI.4. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Задача коллоидной химии при исследовании явлений адсорбции — установление прежде всего зависимости адсорбционной способности вещества от его состава. Для этого необходимо выбрать величину, которая может служить относительной характеристикой адсорбируемости. В качестве такой величины выбрали поверхностную активность, обозначаемую символом g (в честь Гиббса)

$$g = -d\sigma/dc_2 \qquad \text{(VI. 11)}$$

подстановка которой в уравнение (VI. 10) дает:

$$\Gamma_2 = c_2/RT \cdot g \qquad \text{(VI. 12)}$$

Таким образом, величины g пропорциональны значениям Γ_2 при одинаковой концентрации (например, некоторой стандартной).

Рассмотрим, как связана g с химическим составом. Эта величина, как правило, увеличивается с уменьшением полярности (для водных растворов). Так, у органических кислот g выше, чем у солей этих кислот. Для молекул с большим числом полярных групп значения g невелики и в некоторых случаях близки к нулю ($\Gamma_2 \to \to 0$). Так, при растворении сахарозы в воде σ практически не изменяется.

При исследовании гомологических рядов обнаружены четкие изменения g в каждом ряду (рис. VI. 3). Аналогичные результаты получены для гомологических рядов спиртов, аминов и других. Как следует из рис. VI. 3, поверхностная активность возрастает по мере увеличения длины цепи.

На основании большого экспериментального материала в конце XIX в. Дюкло и Траубе сформулировали правило (обычно называемое *правилом Траубе*), заключающееся в том, что *поверхностная активность увеличивается в 3—3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено* (группу CH_2). Качественно это правило можно объяснить уменьшением «удельного веса» полярной группы в молекуле с ростом длины цепи. К рассмотрению его мы вернемся после ознакомления со строением поверхностных слоев.

Правило Траубе явилось основой для синтеза ПАВ, обладающих высокой поверхностной активностью, — так называемых длинноцепочных ПАВ. Эти вещества, содержащие длинную углеводородную цепь и сильные полярные группы, обеспечивающие их растворимость в воде, находят в настоящее время большое практическое применение. Они подразделяются на неионогенные, построенные на основе сложных эфиров, включающих этоксигруппы, и ионогенные, — на основе кислот и оснований. Последние диссоциируют в водном растворе с образованием больших органических поверхностно-активных ионов. Так, додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ диссоциирует с образованием поверхностно-активного аниона $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ и иона Na^+. Вещества этого типа называют анионактивными ПАВ (к ним относятся и мыла, например, $C_{13}H_{27}COONa$).

Катионактивными называют ПАВ, образующие при диссоциации поверхностно-активный катион. К ним относятся соли алкиламмониевых и алкилпиридиниевых оснований, например бромид цетилтриметиламмония:

$$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr \rightleftarrows [C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]^+ + Br^-$$

Свойства этих веществ и практические применения рассматриваются в гл. XV и XVII.

Обратимся к изучению зависимости величины адсорбции от концентрации (точнее, активности) растворенного вещества. Ее нельзя получить прямо из уравнения Гиббса, поскольку в нем Γ_2 выражена как функция двух переменных (c_2 и σ). Можно, однако, вычислить Γ_2 для любого заданного значения и построить всю кривую $\Gamma_2 - c_2$ на основании графического анализа экспериментальной кривой $\sigma - c_2$.

Кривые $\Gamma_2 - c_2$ называются изотермами адсорбции и имеют характерный вид, изображенный на рис. VI. 4. По мере увеличения c_2 адсорбция возрастает сперва резко, затем все медленнее, ассимптотически приближаясь к некоторому пределу. Адсорбция возрастает с удлинением цепи в гомологическом ряду, но для всех членов ряда кривые стремятся к одному и тому же предельному значению Γ_∞, называемому предельной адсорбцией.

Существование этого предельного значения объясняется тем, что тонкий поверхностный слой при высоких концентрациях ПАВ в растворе насыщается молекулами ПАВ. Однако факт постоянства Γ_∞ для всех членов ряда, на первый взгляд, удивителен, так как он означает, что на единице площади поверхностного слоя в пределе помещается одно и то же число адсорбированных молекул, независимо от их длины. Этот факт, установленный экспериментально (а также другие данные по поверхностным слоям), и, в частности, результаты исследований русских ученых Шишковского и Гурвича, позволил Лэнгмюру (1915 г.) выдвинуть представление об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Лэнгмюр

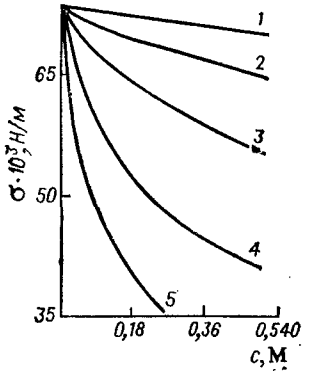


Рис. VI. 3. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда ПАВ — органических кислот:
1 — муравьиная; *2* — уксусная; *3* — пропионовая; *4* — масляная; *5* — изовалериановая.

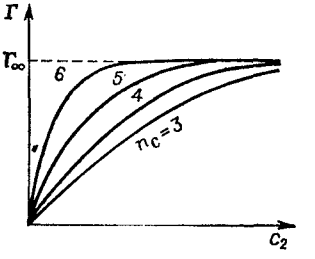


Рис. VI. 4. Семейство изотерм адсорбции на границе раствор — газ для гомологического ряда ПАВ, приведенного на рис. VI. 3 (*6* — капроновая кислота).

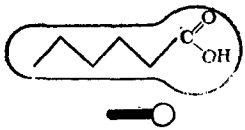


Рис. VI. 5. Модель молекулы ПАВ.

Рис. VI. 6. Схема образования мономолекулярного слоя.

исходил из того, что молекулы ПАВ состоят из двух частей — полярной (например, —COOH, —CH_2OH, —NH_3OH) и неполярного радикала, обладающего слабым молекулярно-силовым полем. Схематически такую «дифильную» молекулу (рис. VI. 5) обычно изображают в виде кружка (полярная группа) и черточки (неполярный радикал).

Лэнгмюр сформулировал *принцип независимости поверхностного действия*, заключающийся в том, что при адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе — воде, втягивается в воду, в то время, как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу. Происходящее при этом уменьшение свободной поверхностной энергии ограничивает размеры поверхностного слоя толщиной в одну молекулу. Образуется так называемый мономолекулярный слой. При малых c в области, далекой от насыщения, углеводородные цепи, вытолкнутые в воздух, «плавают» на поверхности воды, тогда как полярная группа погружена в воду (рис. VI. 6, *а*); такое положение возможно из-за гибкости углеводородной цепи.

С ростом c число молекул в поверхностном слое увеличивается, цепи поднимаются и в пределе приобретают вертикальное положение (рис. VI. 6, *б*). В насыщенном адсорбционном слое поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными цепями; значение σ при этом уменьшается, приближаясь к значению, характерному для чистого жидкого ПАВ на границе с воздухом.

Существование такого мономолекулярного слоя, обладающего плотнейшей «упаковкой» («молекулярного частокола») хорошо согласуется с фактом постоянства Γ_∞ для всех членов ряда. Действительно, только при вертикальной ориентации изменение длины цепи не изменяет площади, занятой молекулой в поверхностном слое, и, следовательно, не изменяет числа молекул, приходящихся на единицу площади, пропорционального Γ_∞. Представления Лэнгмюра о структуре поверхностных слоев были в дальнейшем подтверждены рентгенографически.

VI. 5. ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ЛЭНГМЮРА И ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюр вывел в 1917 г. для границы раздела твердое тело — газ, однако общность кинетических представлений, положенных в его основу, справедлива для любой границы, в частности, жидкость — газ. Ограничимся простей-

шей трактовкой, чтобы нагляднее уяснить физический смысл уравнения зависимости адсорбции от концентрации раствора.

Рассмотрим 1 см^2 поверхностного слоя, находящегося в равновесии с бинарным жидким раствором ПАВ и с газовой фазой (воздух или насыщенный пар). Обозначим площадь, занимаемую молекулой ПАВ в поверхностном слое, через A_0, число молекул на 1 см^2 через γ_2 [$\gamma_2 = \Gamma_2^s N$, где N — число Авогадро, а Γ_2^s — полное число молей ПАВ на 1 см^2 поверхностного слоя (в терминах метода конечной толщины)]. В разбавленных растворах в отсутствие адсорбции тонкий поверхностный слой содержит столь малое число молекул ПАВ, что в первом приближении можно принять $\Gamma_2^s \approx \Gamma$, т. е.

$$\gamma_2 = \Gamma_2 N \qquad \text{(VI. 13)}$$

Доля площади, занятой молекулами ПАВ, составляет $A_0\gamma_2$, доля свободной (т. е. занятой молекулами растворителя) площади составляет $1 - A_0\gamma_2$.

Скорость адсорбции, т. е. перехода ПАВ из объема раствора в поверхностный слой, пропорциональна доле свободной площади и концентрации (точнее, активности) молекул в растворе:

$$v' = k' c_2 (1 - A_0\gamma_2) \qquad \text{(VI. 14)}$$

Скорость обратного процесса (перехода из поверхностного слоя в жидкую фазу), называемого десорбцией, пропорциональна доле занятой площади

$$v'' = k'' A_0 \gamma_2 \qquad \text{(VI. 15)}$$

где k' и k'' — константы скорости прямого и обратного процессов.

В состоянии равновесия скорости равны, так что из (VI. 14) и (VI. 15) находим:

$$\frac{k'}{k''} = K = \frac{A_0\gamma_2}{c_2 (1 - A_0\gamma_2)} \qquad \text{(VI. 16)}$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{A_0} \frac{Kc_2}{1 + Kc_2} \qquad \text{(VI. 17)}$$

Учтем, что по физическому смыслу, доля занятой поверхности при насыщении достигает единицы, $A_0\gamma_\infty = 1$, т. е.

$$1/A_0 = \gamma_\infty = \Gamma_\infty N \qquad \text{(VI. 18)}$$

Подставляя уравнения (VI. 18) и (VI. 13) в (VI. 17), получаем *уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра*:

$$\Gamma_2 = \Gamma_\infty \frac{Kc_2}{1 + Kc_2} \qquad \text{(VI. 19)}$$

Уравнение включает две константы, каждая из которых имеет ясный физический смысл: K — константа равновесия адсорбционного процесса, выраженная через отношение констант скоростей адсорбции и десорбции; Γ_∞ — предельная адсорбция.

Полученное уравнение хорошо описывает кривые адсорбции, изображенные на рис. VI. 4. Так, для очень малых c_2 произведение $Kc_2 \ll 1$ и $\Gamma_2 = K^* c_2$ (где $K^* = \Gamma_\infty K$), т. е. зависимость адсорбции от концентрации линейна. В этой области, где количество свободных мест в поверхностном слое велико, уравнение изотермы адсорбции соответствует *закону Генри*.

При другом граничном условии — $Kc_2 \gg 1$ — уравнение (VI. 19) сводится к предельному значению $\Gamma_2 = \Gamma_\infty$. Таким образом, в согласии с качественными соображениями, второй асимптотой является горизонтальная прямая, отвечающая предельной адсорбции.

Для нахождения констант, уравнение (VI. 19) приводят к линейной форме, например, путем деления c_2 на обе части уравнения

$$\frac{c_2}{\Gamma_2} = \frac{1}{\Gamma_\infty K} + \frac{1}{\Gamma_\infty} c_2 \qquad \text{(VI. 20)}$$

Изображая экспериментальные значения Γ_2 и c_2 в координатах $c_2/\Gamma_2 - c_2$, легко найти обе константы графически [2, с. 107].

Действительно, экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую в этих координатах, в согласии с уравнением Лэнгмюра.

Из полученных значений K можно найти важные молекулярные характеристики — площадь поперечного сечения органической молекулы A_0 и ее длину, равную толщине предельного монослоя δ. По уравнению (VI. 18) находим:

$$A_0 = 1/\Gamma_\infty N \qquad \text{(VI. 19a)}$$

По данным, полученным Лэнгмюром, для гомологического ряда жирных кислот $A_0 = 20 \cdot 10^{-16}$ см^2 = 0,2 нм^2, для спиртов $A_0 =$ = 0,25 нм^2.

Длину молекулы можно найти, воспользовавшись выражением для массы 1 см^2 поверхностного слоя: $m/s = \delta d$, где d — плотность вещества в жидком состоянии. В то же время $m/s = M\Gamma_\infty$. Приравнивая, находим:

$$\delta = \Gamma_\infty M/d \qquad \text{(VI. 21)}$$

Полученные данные показали, что δ пропорционально числу атомов углерода в молекуле и $\delta/n_C = 0{,}13$ нм для всего ряда. Величина 0,13 нм соответствует проекции расстояния между центрами соседних атомов С на ось молекулы и близка к диаметру атома углерода.

Таким образом, размеры молекулы впервые в истории химии были определены коллоидно-химическим методом; в дальнейшем они были подтверждены иными способами. С теорией Лэнгмюра мы встретимся при изучении адсорбции газов и паров (гл. X) и адсорбции ионов из растворов (гл. XI).

Типичная форма изотерм адсорбции (связанная с заполнением свободного поверхностного слоя и задержкой процесса по мере заполнения) и подчинение уравнению Лэнгмюра считались ранее признаком, позволяющим отличить коллоидно-химический процесс адсорбции от гетерогенной химической реакции, описываемой законом действия масс. Этот критерий различия между двумя ти-

пами процессов упоминался в учебниках и использовался в научных работах. Однако * между изотермой Лэнгмюра и законом действия масс не существует принципиального различия.

Для того, чтобы убедиться в этом, перейдем от кинетической трактовки к термодинамической. Запишем для химической реакции $l\mathrm{L} + m\mathrm{M} \rightleftarrows q\mathrm{Q} + r\mathrm{R}$ известное выражение равновесия через химические потенциалы

$$l\mu_{\mathrm{L}} + m\mu_{\mathrm{M}} = q\mu_{\mathrm{Q}} + r\mu_{\mathrm{R}} \qquad \text{(VI. 22)}$$

(получающееся из условия $dG = 0$ и записи dG через μ).

Используя $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, находим

$$RT \ln \frac{a_{\mathrm{R}}^r a_{\mathrm{Q}}^q}{a_{\mathrm{M}}^m a_{\mathrm{L}}^l} = l\mu_{\mathrm{L}}^\circ + m\mu_{\mathrm{M}}^\circ - q\mu_{\mathrm{Q}}^\circ - r\mu_{\mathrm{R}}^\circ = RT \ln K \qquad \text{(VI. 23)}$$

где

$$K = a_{\mathrm{R}}^r a_{\mathrm{Q}}^q / a_{\mathrm{M}}^m a_{\mathrm{L}}^l \qquad \text{(VI. 24)}$$

Таким образом, константа равновесия K (вернее работа реакции $RT \ln K$) определяется однозначно алгебраической суммой стандартных химических потенциалов (умноженных на стехиометрические коэффициенты) и ничего, кроме этих величин, не включает.

Уравнение (VI. 23) применимо как к гомогенным, так и к гетерогенным химическим реакциям, например:

$$\underset{c_0 - x}{\mathrm{C_2H_4}} + \underset{c}{\mathrm{Cl_2}} \rightleftarrows \underset{x}{\mathrm{C_2H_4Cl_2}} \quad \text{(гомогенная, в газовой фазе)}$$

$$\underset{c_0 - x}{\mathrm{H_2O}} + \underset{c}{\mathrm{NH_3}} \rightleftarrows \underset{x}{\mathrm{NH_4OH}} \quad \text{(гомогенная или гетерогенная)}$$

где c_0 — начальная концентрация одного из компонентов; c и x — равновесные концентрации второго компонента и продукта реакции.

Применяя уравнение з. д. м. (VI. 24), находим:

$$K = \frac{x}{(c_0 - x)c}; \qquad x = c_0 \frac{Kc}{1 + Kc} \qquad \text{(VI. 25)}$$

Таким образом, исходя из з. д. м., получено выражение, формально совершенно аналогичное уравнению Лэнгмюра.

Легко убедиться, однако, в том, что это не формальная аналогия, а уравнения (VI. 19) и (VI. 25) идентичны по существу. Действительно, можно таким же образом записать процесс адсорбции молекул газа B на атомах твердого тела A:

$$\underset{c_0 - x}{\mathrm{A}} + \underset{c}{\mathrm{B}} \rightleftarrows \underset{x}{\mathrm{AB}}$$

---

* См., например: *Никольский Б. П.* — Уч. зап. ЛГУ, Сер. хим., 1949, № 131, вып. 9, с. 3—6.

и получить тем же путем уравнение (VI. 25). Величина c_0 представляет собой здесь начальное количество «адсорбционных мест». В случае предельной адсорбции они все должны быть заполнены; следовательно, $c_0 = \Gamma_\infty$. Что же касается второй константы —K, то, очевидно, что $K_{\text{Лэнгм}} = K_{\text{з. д. м.}}$, поскольку в одном случае это — кинетическое выражение константы равновесия, а во втором — термодинамическое. Таким образом, физический смысл обеих констант совершенно одинаков, и можно утверждать, что уравнения (VI. 19) и (VI. 25) являются двумя выражениями одного закона.

При этом рассуждении возникает вопрос: можно ли применять з. д. м. к процессу адсорбции ПАВ на границе Ж/Г, который является не химической реакцией, а физической адсорбцией? На этот вопрос можно дать положительный ответ, поскольку величина K определяется, как было показано, только разностью стандартных химических потенциалов исходных и конечных веществ, а в процессе выхода на поверхность молекулы ПАВ переходят от одного значения $\mu^{\circ\alpha}$ к другому — $\mu^{\circ s}$. Действительно, в состоянии равновесия:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^s; \qquad \mu_i^{\circ\alpha} + RT \ln a_i^\alpha = \mu_i^{\circ s} + RT \ln a_i^s \tag{VI. 26}$$

Поскольку в результате адсорбции $a_i^\alpha \neq a_i^s$ (при одинаковой нормировке коэффициента активности $f_i = a_i/c_i$, например, $f_i = 1$ при $a_i \to 0$), то и $\mu^{\circ\alpha} \neq \mu^{\circ s}$. Из уравнения (VI. 26) следует:

$$\mu_i^{\circ\alpha} - \mu_i^{\circ s} = RT \ln \left(a_i^s/a_i^\alpha\right) = RT \ln K \tag{VI. 27}$$

Для ПАВ $a_i^s > a_i^\alpha$, следовательно, $\mu^{\circ\alpha} > \mu^{\circ s}$: переход из объема в поверхностный слой будет происходить по градиенту μ° до тех пор, пока разность $\mu^{\circ\alpha} - \mu^{\circ s}$ не будет скомпенсирована отношением активностей.

Из этого примера видно также, что понятие химического потенциала, являясь по существу энергетическим ($\mu_i = \partial G/\partial n_i$), применимо не только к химическим реакциям, но и к другим процессам.

Таким образом, закон действия масс и изотерма адсорбции Лэнгмюра представляют собой лишь различные способы выражения единого более общего закона, охватывающего и химические, и адсорбционные процессы.

По-видимому, и в действительности провести границу между этими процессами невозможно, хотя в ряде случаев можно условно их разграничить, например по значениям теплот, выделяющихся в этих процессах (см. гл. VIII.).

Установленная общность весьма важна, так как позволяет выразить кинетическую константу Лэнгмюра через термодинамические характеристики: константу равновесия K и величину $RT \ln K$, называемую работой адсорбции.

VI. 6. РАБОТА АДСОРБЦИИ. ПРАВИЛО ТРАУБЕ

Рассмотрение уравнения (VI. 27)* продолжим в форме:

$$RT \ln K = \mu_2^{\circ a} - \mu_2^{\circ s} \qquad \text{(VI. 27a)}$$

Это же уравнение можно получить и другим путем — на основе закона Больцмана

$$c_i^s = c_i^a \exp(-\lambda/RT)$$

$$RT \ln \frac{c_i^s}{c_i^a} = -\lambda = \mu_i^{\circ a} - \mu_i^{\circ s} = RT \ln K$$

где $\lambda = \mu_i^{\circ s} - \mu_i^{\circ a}$ — стандартная энергия адсорбции Гиббса.

Разность $\mu_i^{\circ a} - \mu_i^{\circ s} = -\lambda$ — есть изменение молярной энергии Гиббса, т. е. работа переноса 1 моль вещества из объемной фазы в поверхностный слой в стандартных условиях. Эта разность энергетических уровней компенсируется, как отмечалось, разностью концентраций (активностей).

Поскольку K идентична константе Лэнгмюра, можно работу адсорбции (термодинамическую величину) вычислить из измерений σ, используя уравнения Гиббса и Лэнгмюра.

Полученные экспериментальные данные показывают, что величины K, как и g, возрастают в 3—3,5 раза при удлинении цепи на одно звено в гомологическом ряду. Представляет интерес выяснить, почему отношения g и K идентичны и они одинаковы для различных гомологических рядов. Вопрос этот важен потому, что устанавливает связь между химической природой вещества и его поверхностно-активными адсорбционными свойствами.

Для ответа на этот вопрос найдем прежде всего зависимость σ от c_2 путем совместного решения уравнений Гиббса и Лэнгмюра.

Для идеальных систем из уравнений (VI. 7) и (VI. 17) следует

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT d \ln c_2 \qquad \text{(VI. 28)}$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{\mathcal{A}_0} \frac{Kc_2}{1 + Kc_2} \qquad \text{(VI. 28a)}$$

где $\mathcal{A}_0 = A_0 N$ — площадь, занимаемая 1 моль вещества.

Подставляя значение Γ_2 в уравнение (VI. 28) и интегрируя от $\sigma = \sigma_0$, $c = 0$ (чистый растворитель) до σ, c (раствор), находим искомую зависимость $\sigma - c_2$, хорошо описывающую экспериментально кривые (см. рис. VI. 3).

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\frac{RT}{\mathcal{A}_0} \int_0^{c_2} \frac{K dc_2}{1 + Kc_2}$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{RT}{\mathcal{A}_0} \ln(1 + Kc_2) \qquad \text{(VI. 29)}$$

---

* Уравнения (VI. 27) и (VI. 27а) требуют безразмерного выражения K, например в мол. долях.

Следует отметить, что еще до работ Лэнгмюра *Шишковский* эмпирическим путем получил такое же уравнение

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln (1 + Kc_2) \qquad \text{(VI. 29a)}$$

и установил, что значения B не изменяются в гомологическом ряду, а константа K увеличивается в 3—3,5 раза при удлинении цепи на одно звено.

Исследуем связь между g и K, для чего представим g графически через конечные разности (кривая I, рис. VI. 2)

$$g = -\, d\sigma/dc_2 \approx -\, \Delta\sigma/\Delta c_2 = (\sigma_0 - \sigma)/c_2$$

Если теперь закрепить величину $\sigma_0 - \sigma$, то увеличению g в m раз при переходе к следующему гомологу отвечает уменьшению c_2 также в m раз и, следовательно, увеличению K в m раз, согласно (VI. 29), поскольку Kc_2 должно быть постоянным при $\sigma_0 - \sigma = \text{const}$. Таким образом, термодинамический метод позволяет установить общность понятий поверхностной (g) и адсорбционной (K) активности.

Рассмотрим теперь вторую часть вопроса, используя представление о работе адсорбции. Напишем выражение для разности работ адсорбции двух соседних членов ряда

$$RT \ln K_n - RT \ln K_{n-1} = RT \ln \frac{K_n}{K_{n-1}} = 8{,}3 \cdot 300 \cdot 0{,}55 \cdot 2{,}3^* = 3{,}2 \text{ кДж/моль}$$

$$RT \ln K_n = RT \ln K_{n-1} + 3{,}2 = RT \ln K_{n-2} + 2 \cdot 3{,}2 = \ldots$$

$$RT \ln K_n = C + 3{,}2n \qquad \text{(VI. 30)}$$

где C — константа; n — число атомов С в цепи.

Из уравнений (VI. 27а) и (VI. 30) следует, что

$$\mu_2^{\circ a} - \mu_2^{\circ s} = C + 3{,}2n \qquad \text{(VI. 31)}$$

т. е. для перевода каждой CH_2 группы из поверхностного слоя в объемную фазу надо затратить ≈ 3 кДж/моль. Это — работа раздвижения диполей воды (на величину объема CH_2-группы), величина аддитивная и одинаковая для различных рядов алифатических предельных соединений. Постоянная разность (инкремент) работ адсорбции для двух соседних членов превращается под знаком логарифма в постоянное отношение (3—3,5), фигурирующее в *правиле Траубе*.

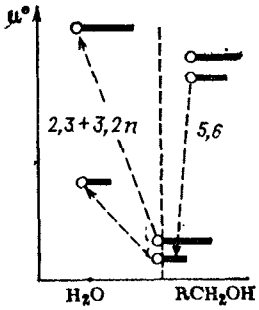
Если бы методами теории поля и теории жидкого состояния удалось вычислить эту работу смещения диполей, можно было бы теоретически обосновать правило Траубе и предсказывать поверхностную активность, зная химический состав.

Пока же можно сказать, что сущность правила Траубе заключается в том, что работа адсорбции на каждую CH_2-группу является постоянной и близкой к 3 кДж/моль.

Вытеснение CH_2-группы диполями воды приводит и к уменьшению растворимости с ростом длины цепи. При возрастании g

* Здесь $0{,}55 = \lg 3{,}5$.

Рис. VI. 7. Схема стандартных энергетических уровней молекулы ПАВ в объемных фазах и поверхностном слое.



растворимость прекращается и гомологи образуют нерастворимые пленки на поверхности воды (см. гл. VII).

Возвращаясь к уравнению (VI. 31), интересно сопоставить полученную закономерность с изменением стандартной молярной энергии Гиббса перехода 1 моль спирта из водного раствора в фазу чистого спирта (для спиртов, ограниченно растворимых в воде с $n_C \geqslant 4$). Эта термодинамическая величина, определяемая экспериментально, по данным давления пара над жидкими фазами, равна

$$\mu^{\circ\,\alpha} - \mu^{\circ\,l} \approx C' + 3{,}2n \qquad \text{(VI. 32)}$$

где индекс l относится к фазе спирта.

Для одноатомных предельных спиртов экспериментально найдены значения $C' = -3{,}3$ и $C = 2{,}3$ кДж/моль.

Вычитая уравнение (VI. 32) из (VI. 31), находим:

$$\mu^{\circ\,l} - \mu^{\circ\,s} = 5{,}6 \qquad \text{(VI. 33)}$$

Таким образом, стандартный энергетический уровень молекулы спирта в спиртовой фазе оказывается на 5,6 кДж/моль выше, чем на границе с водной фазой. Физически эта разность, не зависящая от длины цепи, соответствует энергии гидратации полярной ОН-группы спирта (рис. VI. 7). Подобным же способом можно найти энергии гидратации других полярных групп органических соединений.

Итак, важнейшая физико-химическая характеристика — энергия гидратации — определяется путем совместного применения физико-химического (измерения p) и коллоидно-химического ($\sigma \to \Gamma \to K \to RT \ln K$) методов.

VI. 7. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Разлагая правую часть уравнения (VI. 29) в ряд и ограничиваясь первым членом разложения *, находим:

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{RTK}{\mathcal{A}_0} c_2 = bc_2 \qquad \text{(VI. 34)}$$

Это уравнение предсказывает линейную зависимость σ от c_2 в области малых концентраций, что подтверждается экспериментально (см. рис. VI. 2).

Дифференцирование уравнения (VI. 34) и подстановка результата в уравнение Гиббса (VI. 10) дают:

$$-d\sigma = b\,dc_2 \qquad \text{(VI. 35)}$$

$$\Gamma_2 = bc_2/RT$$

Из уравнения (VI. 35) следует, что и Γ_2 линейно изменяется с c_2 в этой области (что следует также из уравнения Лэнгмюра). Подставляя уравнение (VI. 34) в (VI. 35), находим:

$$\Gamma_2 = (\sigma_0 - \sigma)/RT \qquad \text{(VI. 36)}$$

* В приложении к разбавленным растворам ($Kc_2 \ll 1$).

Введем величину

$$\mathscr{A} = 1/\Gamma_2 \qquad \text{(VI.37)}$$

имеющую физический смысл мольной площади, т. е. площади, приходящейся на 1 моль в поверхностном слое, в отличие от собственной площади $\mathscr{A}_0$, занимаемой 1 моль вещества (при плотнейшей упаковке).

Подставляя уравнение (VI.37) в (VI.36), и обозначая

$$\sigma_0 - \sigma \equiv \pi \qquad \text{(VI.38)}$$

получаем уравнение состояния поверхностного слоя в разбавленных растворах:

$$\pi\mathscr{A} = RT \qquad \text{(VI.39)}$$

Уравнение это аналогично известному *уравнению состояния идеального газа*. Правда, величину π мы пока ввели формально (на основе аналогии), но, вообще говоря, $\sigma_0 - \sigma$ есть разность энергий (или сил), создающая градиент силового поля и вызывающая переход вещества от одного энергетического уровня к другому*. В этом смысле она соответствует давлению и поэтому называется поверхностным давлением. Его можно измерить на опыте в кювете ПЛАВМ**, где раствор и чистый растворитель разделены вертикальной тонкой гофрированной мембраной (уравнивающей разность уровней в объеме). Поверхностное давление смещает поплавок, прикрепленный к верхней части мембраны в сторону растворителя. Величину π можно измерить при помощи тензиометра, прикрепленного к поплавку (подробней см. гл. VII).

С ростом концентрации ПАВ значение π растет, значения $\mathscr{A}$ уменьшаются и закон (VI.39), установленный для разбавленных растворов, начинает нарушаться. Для оценки границ его применимости можно использовать уравнение, получаемое посредством подстановки (VI.37), (VI.38) в (VI.28):

$$\mathscr{A} = \frac{RT}{d\pi/d\ln c} \qquad \text{(VI.40)}$$

С этой целью можно пересчитать кривые $(\sigma - c_2)$ (см. рис. VI.3) на $(\pi - c_2)$ и $(\pi - \ln c_2)$, откуда, по углам наклона касательных, найти мольные площади $\mathscr{A}$ как функцию π по (VI.40). Такие кривые $(\pi, \mathscr{A})$, а также $(\pi\mathscr{A}/RT, \pi)$ представлены на рис. VI.8. Видно, что при $\pi > 5$ дин/см кривые начинают отступать от закона идеального двумерного газа (VI.39), подобно отступлению свойств реальных трехмерных газов с ростом давления.

В заключение следует подчеркнуть удивительную общность закона, выражаемого уравнением типа (VI.39) и охватывающего три различных субстанции: идеальные газы, жидкие растворы и поверхностные слои растворов ПАВ.

---

* Иначе говоря, работа очистки поверхности от ПАВ.

** Покельс — Лэнгмюр — Адам — Вильсон — Мак-Бэн.

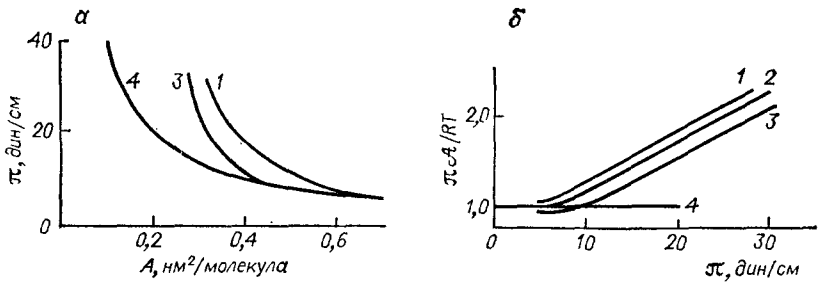


Рис. VI. 8. Поверхностное натяжение растворов некоторых нормальных спиртов (а) и обработка данных по уравнению Гиббса (VI. 8; VI. 39):
1 — бутиловый; *2* — амиловый; *3* — октиловый; *4* — идеальный двумерный газ.

Уверенность в общности по существу (а не формальной) легла в основу весьма смелой и плодотворной идеи о том, что $\pi = \sigma_0 - \sigma$ действительно давление, двумерное давление (дин/см) и, следовательно, поверхностный слой является двумерным идеальным газом, в котором адсорбированные молекулы движутся свободно, беспорядочно, во всех направлениях, совершенно независимо от подложки (жидкой фазы). Эта изящная идея получила свое подтверждение и развитие в области исследования пленок нерастворимых веществ.

Глава VII

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛЕНКИ НЕРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

Будем называть поверхностной пленкой такой поверхностный слой, отдельные компоненты которого (хотя бы один) отсутствуют в объемных фазах. Более всего распространены пленки нерастворимых веществ на поверхности воды и водных растворов, поэтому им и уделяется наибольшее внимание.

VII. 1. ТИПЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК

Практически нерастворимыми являются гомологи органических соединений с большим числом неполярных углеводородных групп (например, $n_C > 12$ для одноосновных жирных кислот). В то же время для образования пленки необходимо, чтобы вещество растекалось по поверхности воды.

Условие растекания капли «масла», находящейся на поверхности воды в виде тонкой линзы ($\theta \approx 0$), может быть записано следующим образом (раздел V. 3 и рис. V. 8).

$$\varphi^* = W_a - W_c = \sigma_в - \sigma_м - \sigma_{вм} > 0 \qquad \text{(VII. 1)}$$

где φ^* — коэффициент растекания; $\sigma_в$, $\sigma_м$ и $\sigma_{вм}$ — поверхностные натяжения на границах вода — воздух, масло — воздух и вода — масло.

Этому условию удовлетворяют молекулы с полярными группами, хорошо взаимодействующие с водой. Так, некоторые вещества [жидкие (олеиновая кислота) и твердые (камфора)] растекаются по поверхности воды самопроизвольно. Этот процесс может быть назван двумерным растворением. Пленки других веществ (стеариновая кислота) получают нанесением на поверхность воды раствора этих веществ в каком-либо летучем растворителе (например, бензоле) с последующим его испарением.

При растекании пленки на достаточно большой поверхности образуется мономолекулярный слой, поскольку с ростом площади пленки свободная поверхностная энергия системы непрерывно уменьшается. Образующийся монослой является плотным, так как боковая когезия между молекулами в пленке (W_c) стягивает его и препятствует разбеганию молекул. Если покрыть поверхность воды мелкой пылью (например, частицами талька), а затем нанести каплю «масла», то пленка, растекаясь, сдвигает частицы на периферию. Таким путем, измеряя площадь пятна, можно найти s пленки. Известно также число молей (молекул) вещества в пленке n_i^s, поскольку вещество нерастворимо и нелетуче, а следовательно, целиком находится в пленке.

Возможность прямого, непосредственного определения величин s и n_i^s дает большое преимущество по сравнению с исследованием поверхностных слоев ПАВ. Так, можно сразу же найти площадь, приходящуюся на молекулу в пленке А, а также толщину пленки $\delta = V/s$, как показал в своих классических работах Франклин.

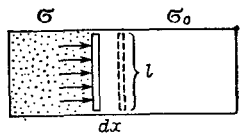
Методы получения поверхностных пленок были разработаны около 4000 лет тому назад (Вавилон, Ассирия, Египет, Финикия), и многочисленные наблюдения их свойств проводились в глубокой древности. Связаны они были, главным образом, со способностью масла гасить морские волны, известной еще Плинию старшему и Плутарху.

Первые количественные исследования были проведены в XVIII в. Франклином. Из данных по измерению s пленки, зная объем нанесенного масла, Франклин нашел, что толщина пленки $\delta = V/s$ обычно составляет $25 \cdot 10^{-8}$ см $= 2{,}5$ нм, и высказал предположение, что она соответствует размеру мельчайших частиц, составляющих вещество. Наряду с этой важной, первой в истории естествознания, оценкой размеров молекул, Франклин использовал найденную величину для практического расчета количества масла, необходимого для гашения волн; так чайная ложка масла образует пленку, площадью 2000 м^2.

Не входя в подробное рассмотрение истории исследования поверхностных пленок, отметим лишь важнейшие этапы — труды лорда Рэлея, показавшие, что σ уменьшается при образовании пленки, и позволившие ему в конце XIX в. сформулировать представление о мономолекулярном слое на поверхности воды, а также работы Лэнгмюра (начало XX в.), который впервые исследовал пленки индивидуальных химических веществ и разработал метод прямого измерения давления пленок.

Накопленный экспериментальный материал показывает, что пленка при достаточной площади представляет собой монослой; если доступная площадь мала, то в монослое образуются линзы

Рис. VII. 1. Поверхностное давление нерастворимой пленки.



(капли) излишнего масла. Если же площадь велика и вокруг пленки остается свободная поверхность воды, то на нее из пленки «вылетают» молекулы, кинетическая энергия* которых превышает W_c (число таких «горячих» молекул определяется законом Больцмана). Таким образом, вокруг плотной мономолекулярной пленки все свободное пространство охватывает пленка двумерного газа, находящаяся в динамическом равновесии со сплошной пленкой.

Распространяющиеся по поверхности воды молекулы масла ударяют о преграду, сдвигают плавающие частицы талька или сплошные барьеры, например тончайшие листочки слюды, помещенные на поверхности воды, создавая поверхностное давление π.

Если π определить как силу молекулярных ударов на единицу длины контура — плавучего барьера, смещаемого на расстояние dx (рис. VII. 1), то можно вычислить работу этой силы

$$dW = f dx = nl\, dx \qquad \text{(VII. 2)}$$

где l — длина контура.

Эта работа равна изменению свободной поверхностной энергии при замене поверхности чистой воды (с энергией σ_0) на поверхность, занятую пленкой (σ): $\pi l dx = (\sigma_0 - \sigma) ds$; $ds = l dx$, т. е.

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \qquad \text{(VII. 3)}$$

Это уравнение, вполне эквивалентно уравнению (V. 38), но получено для другого класса систем — поверхностных пленок, и не путем формального введения величины π, а на основании рассмотрения реальных молекулярных ударов, смещающих подвижный барьер.

Отметим, что в этой модели представление о σ, как о силе упругой стягивающейся пленки, также не имеет ясного физического истолкования, поскольку, проводя трехмерную аналогию, нам пришлось бы говорить о «втягивающей» силе вакуума, тогда как представление о молекулярных ударах, приводящее в подобной аналогии к обычному давлению, имеет совершенно определенный смысл. Это поверхностное давление вполне реально, его можно измерить весьма точно, соединяя подвижный поплавок с динамометрическим устройством.

На этом принципе основаны пленочные «*весы Лэнгмюра*», которые позволяют измерять π с чувствительностью до 10^{-6} Н/м [6, с. 39]. На этих измерениях основаны механические методы исследования пленок.

Пленки изменяют не только механические, но и другие свойства поверхности раздела, в частности, оптические и электрические. Соответственно существуют оптические и электрические методы исследования пленок.

* Отнесенная, как и W_c к единице сечения пленки.

Из оптических методов следует указать ультрамикроскопию пленок и метод исследования эллиптичности поляризации. Для ультрамикроскопических исследований используют кардиоидные или параболоидные конденсоры (осветители, устроенные так, что пучок света, освещающий объект, не попадает в поле зрения микроскопа, благодаря полному внутреннему отражению), встроенные в дно кюветы и фокусированные на поверхность воды с нанесенной пленкой. Истинная мономолекулярная пленка не обнаруживает эффекта Тиндаля. Наличие эффекта свидетельствует о существовании части масла в виде мельчайших капелек или же о присутствии загрязнений. Таким образом, метод ультрамикроскопии позволяет судить о чистоте пленки и проверить, действительно ли она мономолекулярна.

Второй метод, предложенный Фрейндлихом еще в 1922 г., заключается в пропускании сквозь пленку плоскополяризованного луча света. При этом возникает эллиптичность поляризации, характеризуемая отношением двух взаимноперпендикулярных электрических векторов и тем бóльшая, чем больше толщина пленки (или слоя измененного состава в растворах ПАВ). На этом основан современный метод измерения толщины пленки — эллипсометрия [7].

Электрические методы используют для изучения структуры пленок, а также для исследования химических реакций в них. Классический метод, разработанный Фрумкиным в 1924 г., заключается в измерении электрического потенциала пленки*. В этом методе полярные молекулы рассматривают как диполи, а пленку — как электрический плоский конденсатор. Электрический вектор диполя направлен вдоль геометрической оси длинноцепочечной молекулы. Если в общем случае угол между этим направлением и нормалью равен θ, то электрический момент конденсатора (на 1 см^2 площади пленки), равный произведению заряда q (Кл/см^2) на толщину конденсатора d должен быть равен сумме молекулярных моментов

$$qd = \nu\mu' \qquad \text{(VII.4)}$$

где ν — число молекул на 1 см^2, а μ' — нормальная составляющая диполя**:

$$\mu' = \mu\cos\theta \qquad \text{(VII.5)}$$

Потенциал плоского конденсатора определяется известным выражением

$$\Delta\varphi = 4\pi d/\varepsilon \cdot q \qquad \text{(VII.6)}^{3**}$$

где ε — диэлектрическая проницаемость. Подставляя qd и μ' из уравнений (VII.4) и (VII.5), находим

$$\Delta\varphi/\nu = k\cos\theta \qquad \text{(VII.7)}$$

где $k = 4\pi\mu/\varepsilon$.

---

* *Фрумкин А. Н.* — Z. phys. Chem., 1925, Bd. 116, S. 425—473.

** Здесь в первом приближении не учитывается составляющая, обусловленная ориентацией молекул воды и ионов у пленки, поскольку она не изменяется с θ и может быть включена далее в константу.

3* В рационализированной системе единиц $\Delta\varphi = dq/\varepsilon\varepsilon_0$, где $\varepsilon_0 = 8{,}85 \times 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная.

Уравнение (VII. 7) дает связь между потенциалом плеики и ориентацией молекул. Современные измерительные схемы см. [7].

Зная γ в пленке, можно использовать электрический метод для суждения о величине θ и, следовательно, о характере ориентации молекул в пленке. Данные, полученные этим методом, рассматриваются ниже.

Простота и непосредственность измерения столь важных параметров как A_0, π, θ в пленках делает исследование поверхностных пленок весьма ценным для суждения о размерах, форме и тонком строении органических молекул, в частности, весьма сложных. Исследование подобных двумерных структур имеет большое значение для биологии.

Выдающийся физико-химик Доннан пишет: «Ориентацию молекул и ионов на поверхности раздела мы можем воспринимать как первые признаки организованной структуры жизни».

Измеряя π методом Лэнгмюра и зная молекулярную площадь $A = 1/\gamma$, можно построить кривые сжатия, характеризующие состояние пленки. Пример такой кривой (пока без масштаба) представлен на рис. VII. 2. Кривая имеет ступенчатый характер, свидетельствующий об изменениях агрегатного состояния. Познакомимся на примере этой кривой с различными типами поверхностных пленок, с тем, чтобы в дальнейшем рассмотреть основные типы более подробно.

Предоставим пленке неограниченно большую площадь на поверхности воды. В этом случае все молекулы масла окажутся в состоянии двумерного газа, подобно трехмерной капле жидкости, испарившейся в неограниченно большом объеме газа при любой заданной T. Такие пленки характеризуются большими A и малыми π. Участок a кривой, отвечающий этим условиям, носит название газообразной пленки.

Сжатие такой пленки посредством подвижного барьера приведет к уменьшению A и росту π. По достижении некоторого критического значения π начинается переход газообразной пленки в иное состояние при постоянном давлении (участок b). Этот переход совершенно аналогичен трехмерной конденсации насыщенного пара при $p_0 = \text{const}$. И здесь поиски общности явлений приводят к представлению о конденсации двумерного пара в двумерную жидкость. Это значение π отвечает, таким образом, давлению насыщенного двумерного пара, а горизонтальный участок b — области сосуществования двумерных пара и жидкости.

Участок кривой c отвечает состоянию жидкой пленки, характеризующейся малым сжатием, как и в случае трехмерной жидкости (где $\partial V/\partial P$ мало). По мере роста π появляется еще один фазовый переход (участок d) и далее — вертикальный участок e, характеризующийся почти полной несжимаемостью. Это состояние соответствует жидкости с особыми свойствами, или двумерному твердому

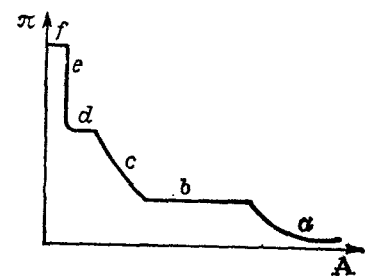


Рис. VII. 2. Общий вид кривой сжатия (диаграммы состояния) поверхностной пленки.

телу. Пленка на участке c называется жидкорастянутой, на участке e — конденсированной. Эти два состояния объединяются понятием сплошной пленки. Наконец, участок f соответствует разрушению (коллапсу) пленки. Здесь, в мономолекулярной пленке, возникают капли (в случае жидкой пленки) или многослойные образования (в случае твердой). Следует отметить, что основными типами являются газообразные и конденсированные пленки. Остальные участки кривой существуют лишь в определенном диапазоне значений T и величин боковой когезии W_c.

VII. 2. ГАЗООБРАЗНЫЕ ПЛЕНКИ

Двумерно-газообразное состояние нерастворимой пленки по существу идентично состоянию поверхностного слоя в разбавленных растворах ПАВ. Экспериментальные данные, полученные методом весов Лэнгмюра, действительно подтверждают применимость уравнения состояния (VI. 39) к нерастворимым пленкам в области малых π

$$\pi A = RT; \qquad \pi A = kT \tag{VII. 8}$$

где $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ — константа Больцмана; если A выражено в нм, то при комнатной температуре ($T = 300$):

$$\pi A \approx 40 \tag{VII. 9}$$

Уравнения (VII. 8) и (VII. 9) относятся к идеальной газообразной пленке. Для реальных пленок наблюдаются характерные отклонения, отчетливо выступающие при выражении данных опыта в координатах $\pi A - \pi$ (рис. VII. 3, кривая I). Кривая II, проходящая близ значения $\pi A = 20$, указывает на парную ассоциацию молекул в пленке. Кривая I близка к значению $\pi A = 40$ (прерывистая прямая), но при малых π проходит ниже; при больших — выше прямой, совершенно аналогично известным кривым $PV - P$ для реальных трехмерных газов. И здесь найденная общность послужила основой для объяснения этих отклонений, обусловленных межмолекулярным взаимодействием (Фрумкин*) и необходимостью учета собственной площади молекул (Фольмер**). Оказалось, что кривые для реальных пленок хорошо описываются уравнением, представляющим собой двумерный аналог известного уравнения Ван-дер-Ваальса.

$$\left(\pi + \frac{a}{A^2}\right)(A - b) = kT \tag{VII. 10}$$

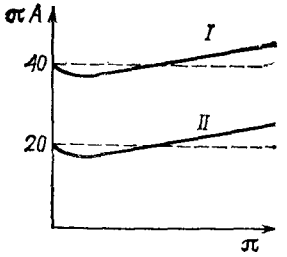
где a — константа Ван-дер-Ваальса, характеризующая силу межмолекулярного взаимодействия; b — эффективная площадь сечения молекулы ($b \approx A_0$).

Для малых π, $A \gg b$ и из уравнения (VII. 10) следует, что $\pi A < kT$, поскольку $a/A^2 > 0$. Таким образом, в области малых π

---

* См. примечание к стр. 92.

** *Volmer M.* — Z. phys. Chem., 1925, Bd. 115, S. 253—259.



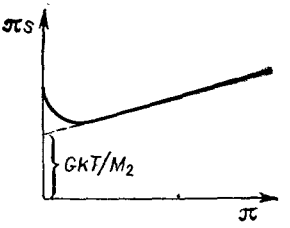


Рис. VII. 3. Кривые $\pi A - \pi$ для нормальной (*I*) и ассоциированной (*II*) пленок.

Рис. VII. 4. Графический метод нахождения молекулярной массы ВМС по поверхностному давлению пленки.

с учетом одной лишь поправки на межмолекулярное взаимодействие, кривая πA должна проходить ниже прямой для идеального газа (см. рис. VII. 3).

В области бо́льших π и меньших A, где необходим учет второй поправки, из уравнения (VII. 10) следует: $\pi(A - b) < kT$. В этой области экспериментальные данные довольно точно описываются уравнением Фольмера:

$$\pi (A - b) = \beta kT \qquad \text{(VII. 11)}$$

Здесь $\beta \leqslant 1$ — константа, имеющая физический смысл двумерного коэффициента активности (в трехмерной аналогии: $P \approx cRT$, $P = cfRT$, $PV = fRT$). Она характеризует межмолекулярное взаимодействие, отличаясь от единицы тем больше, чем оно сильнее.

Уравнение (VII. 11) отвечает второму, линейному участку кривой *I* (рис. VII. 3), и позволяет найти константы b и β из отрезка на оси (βkT) и тангенса угла наклона (b) в тех же координатах, поскольку

$$\pi A = \beta kT + b\pi \qquad \text{(VII. 12)}$$

На этом основаны современные методы измерения молекулярной массы M белков и других биополимеров. Поскольку значения M и, следовательно, A, неизвестны, выражение (VII. 11) записываются через общую площадь пленки s и число молей n_2:

$$\pi (s - b') = \beta n_2 kT \qquad \text{(VII. 11а)}$$

Для белков $\beta \approx 1$: в этом случае

$$\pi (s - b') = G/M_2 \cdot kT \qquad \text{(VII. 11б)}$$

где G — навеска белка.

Из отрезка πs на оси ординат, отсекаемого продолжением прямой (рис. VII 4) и равного GkT/M_2 находят M_2. Полученные значения молекулярных масс хорошо согласуются со значениями, найденными другими независимыми методами.

Рассмотрим условия перехода газообразной пленки в сплошную.

С ростом длины цепи увеличивается боковая когезия W_c и, следовательно, уменьшается число молекул с кинетической энергией $\mathscr{E} > W_c$ находящихся в газообразной пленке. Таким

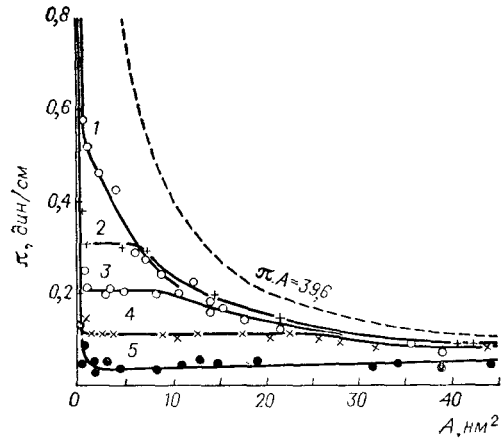


Рис. VII. 5. Кривые сжатия газообразных пленок одноосновных жирных кислот:
1 — лауриновой; *2* — тридециловой; *3* — миристиновой; *4* — пентацетиловой; *5* — пальмитиновой.

образом, поверхностное давление насыщенного двумерного пара должно уменьшаться с ростом длины цепи.

На кривых сжатия одноосновных предельных жирных кислот при 20 °С (рис. VII. 5), кривая для идеального газа ($\pi A \approx 40$) представлена прерывистой линией, реальные кривые — сплошными. Кривая *1* для лауриновой кислоты проходит близко к идеальной кривой, отступая от нее все сильнее с ростом π, и выходит на вертикальную прямую конденсированной пленки без горизонтального участка. Аналогия с трехмерной моделью позволяет трактовать эту пленку как двумерный газ при температуре выше критической, не переходящий (в отличие от пара) в жидкость. Такие пленки называют газообразно-растянутыми.

Для следующих гомологов наблюдаются горизонтальные участки, отвечающие фазовому переходу ($T < T_{кр}$). Давление насыщенного двумерного пара уменьшается с ростом длины цепи от $\pi = 0{,}30$ (для C_{13}) до $\pi = 0{,}04$ дин/см (для C_{16}). Эти значения невелики, но следует иметь в виду, что давление пленки действует на очень малую площадь поперечного сечения. Для сопоставления с трехмерным давлением мы должны отнести π к 1 см². Например, для C_{13} при толщине пленки $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$ см (при горизонтальном расположении цепей), $P_{трехм} = 0{,}30/5 \cdot 10^{-8} = 6 \times \times 10^{-6}$ дин/см² $= 0{,}6$ МПа $= 6$ атм. Такие значения не малы и близки по порядку к обычным критическим давлениям.

Семейство кривых рис. VII. 5 весьма напоминает соответствующие изотермы для реальных паров (например, метан, этан) при $T < T_{кр}$.

Таким образом, с уменьшением длины цепи π растет и для C_{12} достигаются критические условия (при 20 °С), тепловое движение молекул начинает преобладать над притяжением.

Для более коротких молекул это приводит к выходу части молекул из поверхностной пленки в сосуществующие с ней фазы — газообразную и жидкую и появляются такие свойства, как летучесть и растворимость. Рассмотренные методы измерения π и A становятся для них неприменимыми, т. к., во-первых, неизвестно, сколько молекул находится в пленке, и, во-вторых, подвижный барьер, соединенный с динамометром, перестает быть непроницаемым для части молекул, которые обходят его сверху или снизу.

Здесь мы входим вновь в изученную ранее область поверхностных слоев ПАВ и можем определить π и A другим методом — по кривым $\sigma - c$, используя уравнение (VI. 40).

Результаты, полученные этими двумя независимыми методами, позволили построить семейство кривых $\pi - A$ для различных членов одного гомологического ряда. Оказалось, что давления π, необходимые для одинакового сжатия пленки (при $A = \text{const}$) последовательно возрастают с уменьшением длины цепи. Отметим, что для лауриновой кислоты точки, полученные двумя методами, ложатся на одну кривую. Эти результаты выявляют несомненную общность свойств поверхностных слоев всех членов гомологического ряда * и приводят, таким образом, к представлению о внутреннем *единстве* двух формально различных классов: *поверхностных слоев растворимых ПАВ и пленок нерастворимых веществ.*

Рассмотрим теперь данные, полученные методом скачка потенциала, позволяющие судить об изменении ориентации молекул при переходе газообразной пленки в сплошную. Типичные кривые $\Delta\varphi - \gamma$ представлены на рис. VII. 6. В области малых значений γ (I) $\Delta\varphi$ возрастает линейно с ростом γ. Далее наблюдается резкий излом с выходом на другой участок (II), также линейный, но со значительно большим углом наклона α. Отношение тангенсов углов наклона двух участков, равное, по уравнению (VII. 7), отношению $\cos\theta$ составляет $\approx 0{,}15$ для жирных кислот:

$$\operatorname{tg}\alpha'/\operatorname{tg}\alpha = \cos\theta'/\cos\theta \approx 0{,}15 \qquad \text{(VII. 13)}$$

Наблюдаемый излом соответствует, очевидно, переходу от газообразной пленки к сплошной. Если принять, что для сплошной пленки ориентация молекул близка к вертикальной $\cos\theta \leqslant 1$, то для газообразной из уравнения (VII. 13) находим $\cos\theta \leqslant 0{,}15$. Следовательно, молекулы в газообразной пленке лежат под углом, меньшим, чем $(90° - \theta) \approx 10°$ к поверхности, т. е. почти горизонтально.

В области перехода (горизонтального участка кривой $\pi - A$) при движении электрода вдоль пленки всегда наблюдается одно из двух резко различающихся между собой значений $\Delta\varphi$, что свидетельствует о гетерогенном строении пленки, состоящей из «островков двумерной жидкости (сплошные пленки) в двумерном насыщенном паре.

VII.3. СПЛОШНЫЕ ПЛЕНКИ

Сплошные пленки могут быть конденсированными или растянутыми. Конденсированные пленки характеризуются,

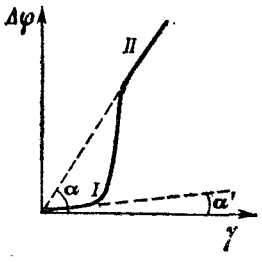


Рис. VII. 6. Зависимость электрического потенциала от числа молекул в газообразной (I) и конденсированной (II) пленках.

* Это видно также при сравнении рис. VI. 8 и VII. 3.

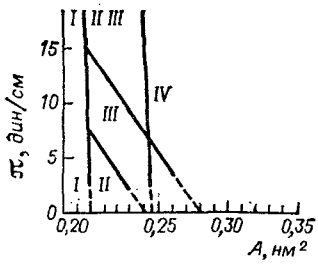


Рис. VII. 7. Примеры кривых сжатия конденсированных пленок в различных гомологических рядах соединений: —COOH — предельные жирные кислоты (*I*); —CH_2OH — спирты (*II*); —CH=CH—COOH — непредельные кислоты (*III*); ⩾COH — фенолы (*IV*).

как правило, весьма малым коэффициентом сжимаемости

$$f_\pi = -(\partial A/\partial \pi)_T \qquad \text{(VII. 14)}$$

и в этом отношении подобны обычным трехмерным жидкостям. Так, кривая *I* рис. VII. 7, полученная для пленок одноосновных жирных кислот, показывает изменение A всего на 0,005 нм² (от 0,21 до 0,205 нм²) при увеличении π от 1 до 20 дин/см. Эти изменения, при пересчете на трехмерную модель, хорошо согласуются с коэффициентами объемной сжимаемости соответствующих жидких (и твердых) жирных кислот.

Используя рис. VII. 7, рассмотрим возможность выявления деталей структуры органических молекул путем анализа кривых сжатия.

Кривые *II* и *III* характеризуются двумя линейными участками с различной сжимаемостью. Логично считать, что они отвечают сжатию различных участков органической молекулы; таковыми могут быть лишь неполярная углеводородная цепь и полярная группа. Слияние кривых *II* и *III* с *I* в области больших π показывает, что здесь происходит сжатие участка, общего для всех трех классов, а именно углеводородной цепи, тогда как при малых π сжимаются участки, различающиеся для всех трех классов, — полярные группы.

Таким образом, площадь, полученная экстраполяцией кривой *I* и равная 0,205 нм², представляет собой площадь сечения углеводородной цепи. Сечение карбоксильной группы оказывается меньшим (поскольку кривая *I* не дает излома), что в дальнейшем было подтверждено другими методами. Сечение гидроксильной полярной группы, согласно кривой *II*, составляет ≈0,24 нм², а для непредельных кислот ≈0,28 нм².

Кривая *IV*, полученная для ряда фенолов и почти вертикальная, не имеет изломов, логика анализа позволяет заключить, что она соответствует сжатию вертикально ориентированных бензольных колец с площадью сечения 0,25 нм². Сечение полярных групп меньше этой величины, поскольку излома кривой нет.

Полученные данные показывают, что анализ кривых сжатия конденсированных пленок дает весьма важные сведения о структуре молекулы и размерах отдельных ее участков.

Для конденсированных пленок известно как жидкое, так и твердое состояние. Последнее отличается существованием сопротивления сдвигу, характерного для твердых тел (см. гл. XIV). Так, молекулы, образующие твердую пленку, не проникают, например, через отверстие в барьере при малых π; частицы талька, нанесенные на твердую пленку, не перемещаются при сдувании, в отличие от частиц на жидкой пленке.

Твердые пленки при комнатной температуре образуют молекулы с длинными цепями (для ряда жирных кислот, при $n_C > 18$).

Кривые сжатия твердых и жидких пленок не различаются между собой, что соответствует в трехмерной аналогии отсутствию различий между коэффициентами объемной сжимаемости твердых и жидких углеводородов.

Работы Трапезникова* и других исследователей по изучению упругих свойств пленок показали, что сплошные пленки могут существовать в трех агрегатных состояниях: твердое, жидкокристаллическое (анизотропное) и жидкоизотропное. Двум жидким состояниям соответствуют два различных типа пленок: конденсированные и жидкорастянутые**.

Рассмотрим кратко растянутые пленки. Представление о газообразнорастянутых пленках мы получили на примере пленки лауриновой кислоты при $T > T_{кр}$.

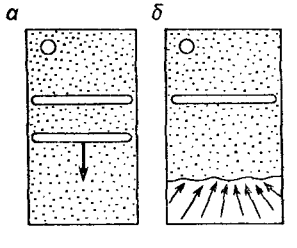
Жидко-растянутые пленки обнаружил Лабруст (начало XX в.). На поверхность воды он наносил большую каплю олеиновой кислоты; вокруг ее образовывалась сплошная пленка по всей поверхности. Участок сплошной пленки он заключал между двумя барьерами (рис. VII.8), после чего один из них (более удаленный от капли) смещал до края кюветы, позволяя пленке распространиться. Поджимая затем пленку струей воздуха в обратном направлении, Лабруст обнаружил, что она не восстанавливает прежних размеров; площадь пленки оказывается приблизительно вдвое больше исходной (рис. VII.8, *б*). Лабруст не смог объяснить этого интересного явления.

Полученные позже результаты показали существование двух агрегатных состояний в процессе сжатия сплошной пленки с участком перехода, на котором, при почти постоянном π, происходит изменение A_0 от 0,40 до 0,20 нм^2.

Весьма характерны также кривые зависимости A от температуры при $\pi = \text{const}$. Кривая $A - t$ (рис. VII.9) для миристиновой кислоты ($\pi = 5$ дин/см) показывает, что в узком интервале температур ($\approx 2°$) происходит удвоение площади пленки. Этот

* *Трапезников А. А.* — ЖФХ, 1946, т. 20, с. 61—90.

** Называемые также жидко-распространенными.



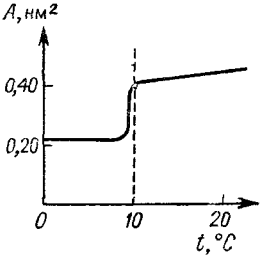


Рис. VII.8. Схема образования растянутой пленки.

Рис. VII.9. Зависимость молекулярной площади от температуры в области сплошной пленки.

процесс можно представить как «плавление» вертикальной ориентированной структуры с освобождением движения цепей и раздвижением молекул, продолжающих, однако, соприкасаться «сферами действия». Действительно, измерения, проведенные методом скачка потенциала, показали, что угол $\theta \approx 40—50°$.

Таким образом, жидко-растянутая пленка отличается от конденсированной отсутствием строгой ориентации молекул. На основании современных данных можно, по-видимому, считать, что жидко-растянутая пленка соответствует обычной жидкости, тогда как конденсированная — жидкости с молекулами, ориентированными во внешнем поле, например, воде гидратных оболочек или воде, находящейся в сильном электрическом поле. В этих случаях ориентация молекул приводит к более плотной их упаковке, сопровождающейся увеличением плотности (уменьшением A в двухмерной модели). Можно обнаружить также значительную общность свойств конденсированных пленок и трехмерных жидких кристаллов.

VII.4. НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ПЛЕНОК

Химические реакции в поверхностных пленках

Скорость химических реакций, идущих в пленках, сильно зависит от значения и знака $\Delta\varphi$, определяемой строением и ориентацией образующих пленку молекул. Так, пленки жирных кислот, спиртов, сложных эфиров, фенолов несут положительный заряд (со стороны газовой фазы), образующийся вследствие увеличения электронной плотности вблизи атомов кислорода (полярных групп) (рис. VII. 10, *а*). Соли жирных кислот, наоборот, образуют отрицательно заряженные пленки (рис. VII. 10, *б*), так как диполь карбоксильной группы перекрывается бо́льшим по величине и противоположным по направлению диполем ионной пары.

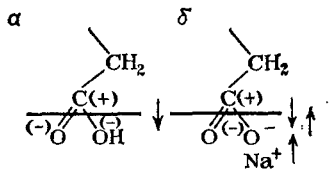
Таким образом, для кислот значения $\Delta\varphi$ уменьшаются и затем изменяют знак с увеличением pH водной подкладки (рис. VII. 11, кривая *I*). Для спиртов они уменьшаются в щелочной области, в связи с образованием алкоголятов (кривая *II*), тогда как для сложных эфиров $\Delta\varphi$ от pH не зависит (кривая *III*).

Все нерастворимые пленки несут электрические заряды, играющие существенную роль в поверхностных химических реакциях, которые протекают с участием ионов. К ним относится большинство жизненно важных биохимических каталитических реакций (ферментативный синтез, протеолиз, лактонизация кислот, омыление жиров и др.).

Согласно теории переходного состояния, скорость реакции пропорциональна концентрации промежуточного активированного комплекса c^*, определяемой энергией активации E_a:

$$c^* = c \exp(-E_a/RT) \qquad \text{(VII. 15)}$$

Если катализаторами служат ионы (например, H^+, OH^-), этот комплекс несет электрический заряд и энергия активации в элек-



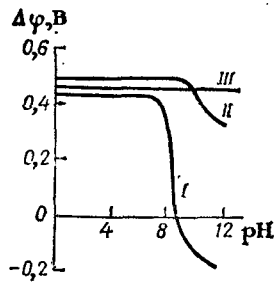


Рис. VII. 10. Схема возникновения электрического потенциала поверхностной пленки.

Рис. VII.11. Зависимость потенциала поверхностной плеики от pH водиой фазы для жириых кислот (*I*), спиртов (*II*) и сложных эфиров (*III*).

трическом поле меняется на величину электрической энергии $z_i\mathcal{F}\Delta\varphi$ [где z_i — заряд* иона (включающий знак); $\mathcal{F}$ — число Фарадея].

Концентрация заряженного активированного комплекса в поле потенциала пленки $\Delta\varphi$ выразится уравнением:

$$c_i^* = c\exp\left(-\frac{E_a + z_i\mathcal{F}\Delta\varphi}{RT}\right) \qquad \text{(VII. 16)}$$

Из уравнений (VII. 15) и (VII. 16) следует:

$$c_i^*/c^* = \exp\left(-\frac{z_i\mathcal{F}\Delta\varphi}{RT}\right) \qquad \text{(VII. 17)}$$

Так, в процессе омыления жиров, катализируемом ионами OH^-, активированный комплекс несет отрицательный заряд ($z_i = -1$) и в поле отрицательного потенциала пленки ($\Delta\varphi < 0$) концентрация активированного комплекса меньше, чем в отсутствие $\Delta\varphi$ (для незаряженного комплекса), т. е. $c_i^* < c^*$; соответственно изменится и скорость реакции. Из уравнения (VII. 17) следует ($RT/\mathcal{F} = 25$, если $\Delta\varphi$ — в мВ), что при $\Delta\varphi = 25$ мВ скорость изменится в e раз, при $\Delta\varphi = 500$ мВ — в e^{20} раз, т. е. на 8 порядков! Таким образом, введение в поверхностную пленку молекул, изменяющих знак или величину $\Delta\varphi$, может привести к значительному изменению скоростей химических реакций, протекающих в поверхностных слоях.

Многокомпонентные пленки

Большой интерес для биологии представляют пленки, образованные двумя или несколькими компонентами (не считая молекул подложки). К ним относятся, например, пленки, образованные двумя нерастворимыми в воде, но взаимно растворимыми веществами («нерастворимые растворы»), а также пленки, состоящие из нерастворимого вещества и растворимого ПАВ, например, исследуемые Зонтагом (ГДР), Мусабековым и многими учеными ПАВ-поли-

* Число элементарных зарядов.

мерные и липидопротеиновые пленки. Эти пленки изучают в настоящее время особенно интенсивно, поскольку они являются следующей (после обычной пленки) стадией модельного приближения к биологическим мембранам. Согласно современным представлениям, клеточные мембраны бимолекулярны и состоят из двух фосфолипидных слоев, обращенных наружу полярными группами, которые связаны с полярными группами полипептидной цепи белковых молекул.

Многие вещества, нерастворимые в воде и сами не образующие поверхностных пленок ($\pi \leqslant 0$), могут растворяться в уже имеющейся пленке. Например, многие канцерогенные (вызывающие рак) вещества (бензопирен, метилхолантрен и другие) «растворяются» двумерно в пленках стеролов — веществ, входящих в состав гормонов. Наличием таких «паразитических» пленок, обладающих двумерной подвижностью, объясняются некоторые случаи метастазов.

Пленки полимеров и белков

Бурное развитие химии высокополимеров требует изучения их поверхностных свойств. Кривые $\pi - A$ для многих полимеров дают горизонтальные участки, отражающие двумерные фазовые переходы. Современные статистические расчеты основываются на «решеточной» модели, в которой отдельные полярные звенья цепи-центры адсорбции образуют простую (например, кубическую) решетку на поверхности, с провисающими в раствор петлями. Это направление развивается в последние годы в связи с фундаментальной проблемой конструирования моделей биологических мембран.

Характерными и наиболее важными полимерными пленками являются пленки белков.

Исследование сплошных пленок белков и других биополимеров дает важный материал для характеристик не только физико-химических свойств, но и биологического их поведения. Пример кривой сжатия приведен на рис. VII. 12 для белка глиадина с $M = 44\,000$. Кривая характеризуется двумя линейными участками с точкой перегиба при $A = 50$ нм^2. Сумма площадей, приходящихся на все сегменты макромолекулы глиадина, равна 140 нм^2, тогда как значение 50 нм^2 отвечает площади собственно полипептидной цепи. Таким образом, молекула белка при малых π распластана в поверхностной пленке — полипептидная и боковые цепи лежат на поверхности раздела, занимая площадь 140 нм^2. Сжимаемость пленки достаточно велика, поскольку гидрофильные боковые цепи выводятся из плоскости поверхности в жидкую фазу, а гидрофобные — в воздух, вплоть до плотной упаковки полипептидной цепи ($A = 50$ нм^2), дальнейшее сжатие которой затруднено (левая ветвь кривой, рис. VII. 12).

Согласно представлениям глобулярной теории белков, развитой главным образом трудами советских исследователей (Пасынский, Бреслер, Талмуд, Афанасьев и другие), макромолекула белка в водном растворе свернута в той или иной степени в глобулу — полярными группами и полипептидной цепью наружу, а неполярными — преимущественно внутрь глобулы. Такая молекула является как бы элементарным микрорецептором, отвечающим вариацией формы на воздействие со стороны среды. Действительно, изменения состава, pH и других факторов изменяют взаимодействие со средой на отдельных участках и, следовательно, форму макромолекулы.

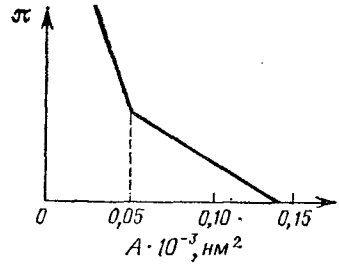


Рис. VII. 12. Кривая сжатия поверхностной пленки белка глиадина.

Факт развертывания макромолекулы в пленке имеет фундаментальное значение. Неполярные части молекулы открываются и становятся объектами ферментной атаки; скорость расщепления белков может увеличиваться на несколько порядков. Продукты этой реакции, обладающие меньшими величинами M и g, вытесняются из пленки, уступая место новым молекулам белка. Так, в поверхностных пленках происходит процесс обмена белков. Далее, ориентация молекул в пленках создает благоприятные условия для синтеза белков. Этот процесс, идущий с уменьшением объема, требует высоких давлений. Существование больших π (в пересчете на трехмерную модель) позволяет считать, что в природе синтез белков идет именно в пленках, на границах раздела фаз. Наконец, соприкосновение открытых неполярных групп с неполярной фазой создает благоприятные условия для растворения белков в липидах. Это явление, характерное для биологических объектов, не наблюдается *in vitro* в объемной фазе, но может быть моделировано при помощи поверхностных пленок.

В настоящее время изучаются пленки нуклеиновых кислот и других жизненно важных биополимеров. Большое внимание уделяется свойствам пленок на границах раздела вода — масло, поскольку именно к этому типу относится большинство пленок и мембран в живых системах. На этих границах пленки более разрыхлены и более лабильны (преобладание участков растянутой пленки) по сравнению с рассмотренными, что имеет существенное биологическое значение.

В определенных условиях на поверхности может частично сохраниться исходная структура α-спиралей; об этом свидетельствует уменьшение скорости дейтериевого обмена между пленкой и подложкой по сравнению с полностью развернутой структурой. Возможно поэтому, что при сжатии монослой спиральных цепочек переходит в бислой.

Обзор многочисленных работ и фундаментальных собственных исследований структурообразования и других свойств полимолекулярных белковых пленок приведен в монографии Измайловой и Ребиндера [8].

Использование пленок

Как уже отмечалось, еще в глубокой древности масляные пленки использовали для гашения волн. Растекание пленок происходит быстро; так, измеренная скорость растекания пленки олеиновой кислоты составила 20 см/с. Из современных применений наиболее важным является нанесение пленки на поверхность воды с целью предотвращения высыхания водных бассейнов (озер). В США озеро Онтарио покрыто сплошной пленкой гексадеканола, Рэтлейк — додеканола. Первые опыты такого ряда проведены в 1955 г. в Австралии. Из сплошной пленки скорость испарения воды уменьшается на 60—90 %, что дает значительный эффект — экономию более 500 т воды в секунду для Запада США (где испаряется $\approx 2 \cdot 10^{10}$ т/г). Наличие пленки не влияет, конечно, на состояние равновесий: вода — пар или O_2 (воздух) — O_2 (вода), но существенно изменяет (на 3—4 порядка) кинетику испарения. Эксперименты показывают, что количество растворенного O_2 при этом не изменяется и, следовательно, значительного нарушения условий существования флоры и фауны происходить не должно.

VII.5. ВОДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Водные пленки образуются либо в результате простого стекания воды с твердых поверхностей, которые она смачивает, либо в виде полимолекулярных слоев ограниченной толщины (при неполном смачивании) в процессе адсорбции паров воды при давлениях, близких к p_0 давлению насыщенного пара (об образовании адсорбционных слоев см. гл. X).

Интенсивное силовое поле твердого тела, взаимодействуя с молекулами воды или водного пара, способствует образованию водных пленок на поверхности и изменяет структуру и свойства воды в таких пленках по сравнению с обычной водой в объеме.

Такие изменения, известные давно на основании общих соображений и качественных экспериментов, весьма существенны для разработки учения о граничных слоях с измененной структурой вблизи твердой поверхности. Это учение, развиваемое в трудах Дерягина и его школы, а также других ученых, на основе строгой теории и количественных экспериментов приобрело в настоящее время огромное значение для решения многих вопросов устойчивости дисперсных систем, течения жидкостей через пористые тела и мембраны и др. Конечно, вряд ли можно отождествлять эти пленки с граничными слоями, переходящими в объемную фазу воды и не имеющими границ раздела с паром *, но изучение их свойств важно в качестве моделей, поскольку основную роль в образовании особой структуры играет, по-видимому, твердая подложка. Причиной этих особенностей структуры следует считать вандерваальсовы силы, электростатические силы и силы водородной связи между молекулами жидкости и поверхностными атомами и молекулами твердой фазы.

Теоретические представления об этой взаимосвязи для такой сложной и ассоциированной жидкости, какой является вода, до настоящего времени недостаточно разработаны. Расчеты, сделанные на основе статистической механики и сочетания теории жидкого состояния с макроскопической теорией молекулярных ** сил с учетом силового поля твердого тела показывают, что плотность жидкости должна увеличиваться вблизи поверхностей, которые она смачивает, и уменьшаться при плохом смачивании.

Многочисленные эксперименты подтверждают изменение структуры воды в поверхностных пленках. Так, методом ИК-спектрометрии на кварце установлена определяющая роль поверхностных водородных связей, искажающих сетку Н-связей, существующую в объеме воды [3*]. Исследование адсорбционных слоев на пакетах

---

* *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* Surface and Membrane Sci., 1980, v. 14.

** *Русанов А. И., Куни Ф. М., Бродская Е. Н.* — ЖФХ, 1970, т. 44, с. 553, 1231; Mitchell D. J., *Ninham B. M., Pailthorpe B. A.* — J. Colloid Interf. Sci., 1978, v. 64, p. 194.

[3*] *Киселев А. В* — Disc. Faraday Soc., 1971, v. 52, p. 14; *Zettlemoyer A. C. a. o.* — In: Water in Disperse Systems, N. Y. — London, Plenum Press, 1975, p. 249.

кварцевых пластин тем же методом * показало сдвиг максимума полосы поглощения, интерпретируемый как усиление интенсивности Н-связей в слоях воды толщиной 2—4 нм. Полученные результаты хорошо согласуются в отношении толщины пленок h с эллипсометрическими измерениями. Значения h возрастали от 4 до 5,3 нм при $p/p_0 \approx 1$ с уменьшением краевого угла θ, т. е. с ростом гидрофильности кварца; наоборот, при гидрофобизации поверхности кварца (триметилхлорсиланом) толщина пленки становилась соизмеримой с ошибкой опыта (0,3 нм). Другие эллипсометрические исследования адсорбционных слоев воды на различных твердых поверхностях ** показали, что толщина их ≈ 1 нм и также связана с величиной краевого угла. Многочисленные исследования граничных слоев, моделью которых являются пленки, различными методами (гл. XI. 1) приводят к близким оценкам толщины слоев с измененной структурой, однако, для таких слоев, постепенно переходящих в жидкую фазу при отсутствии физической границы раздела оценка толщины может сильно варьировать в зависимости от метода (см. раздел V. 1). Интересно отметить, что с повышением температуры до 70 °С толщина поверхностных пленок резко уменьшается; это указывает на существенную роль Н-связей, нарушающихся вследствие усиления теплового движения молекул воды.

VII. 6. НЕВОДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ. СМАЗЫВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ

Образование пленок на поверхностях твердых тел играет большую роль в явлениях, связанных с трением.

Рассмотрим роль смазки в условиях трения. При нанесении тонкого слоя смазки между двумя твердыми телами наблюдаются: резкое уменьшение величины коэффициента трения μ; плавность хода при перемещении трущихся тел и значительное уменьшение их износа. Необходимость технологической разработки столь важной для практики задачи — получения смазок — побудила исследователей к выяснению механизма смазывающего действия. Смазывающую способность веществ (названную в практике «маслянистостью») долгое время не удавалось связать ни с одним из известных физических или химических параметров смазочного материала. Лишь с развитием учения о поверхностных явлениях появилась возможность установить, что материальным носителем этого свойства являются ориентированные слои, образующиеся у поверхности твердого тела.

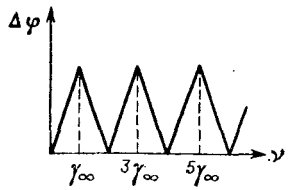
Способность ПАВ к образованию ориентированных слоев на границе с твердым телом была установлена в замечательных опытах ленинградских ученых Лукирского и Ечеистовой [3*]. Авторы

---

* *Ершова Г. Ф., Зорин З. М., Чураев Н. В.* — Коллоидн. журн., 1979, т. 41, с. 19.

** *Adamson A. W.* — J. Colloid. Interf. Sci, 1968, v. 27, p. 180; 1977, v. 59, p. 605.

[3*] *Лукирский П. И., Ечеистова А. В.* — ЖФХ, 1930, т. 1, вып. 3, с. 353—360.



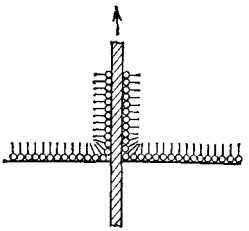


Рис. VII. 13. Влияние ориентации молекул ПАВ на поверхности металла на электрический потенциал.

Рис. VII. 14. Получение мультислоев стеарата бария на стеклянной пластине по методу Блоджет.

наносили на золотую пластину различные количества раствора стеариновой кислоты в бензоле и после его испарения измеряли потенциал пленки Δφ. Полученные кривые зависимости Δφ от γ имели весьма типичную пилообразную форму (рис. VII. 13) с максимумами при значениях γ_∞, $3\gamma_\infty$, $5\gamma_\infty$ и т. д. и минимумами ($\Delta\varphi = 0$) при $2\gamma_\infty$, $4\gamma_\infty$ и т. д. Четкость формы этих кривых убеждает в том, что в начале идет заполнение монослоя молекулами, ориентированными вертикально, и суммарный дипольный момент растет вплоть до плотнейшей упаковки. После этого образуется второй слой молекул, тоже с правильной ориентацией, но обратной, поскольку Δφ падает и при $\gamma = 2\gamma_\infty$ доходит до нуля (моменты двух слоев полностью компенсированы); далее образуется третий слой диполей, расположенных так же, как в первом слое, и т. д.

Большой интерес представляет метод получения регулярных мультимолекулярных слоев на твердых пластинах (стекло, кварц, металлы) посредством переноса пленок с поверхности воды, разработанный Блоджет *. Так, если стеклянную пластинку поднимать из воды через монослой стеарата бария (рис. VII. 14), то на ней образуется пленка, гидрофобная поверхность которой ориентирована наружу. Если затем погружать пластинку в обратном направлении в воду, на пластинке «спиной к спине» осаждается второй слой с гидрофильной поверхностью и т. д. Пленки, построенные таким образом, могут состоять из сотен монослоев и носят название Y-пленок, пленки, состоящие из одинаково ориентированных монослоев, называются X-пленками.

Последовательно нанесенные монослои, по-видимому, не обладают фиксированной ориентацией; рентгеноструктурные исследования ** показали, что внутренняя ориентация в обоих типах пленок одинакова.

Такие мультимолекулярные [3*] пленки используются в качестве граничной смазки. Полученные на стекле или кварце они служат

---

* *Blodgett K. B.* — J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 1007.

** *Ehert R. C.* — J. Colloid Sci., 1955, v. 20, 387.

[3*] В отличие от полимолекулярности, этот термин подчеркивает регулярность многократного повторения ориентированных мономолекулярных слоев.

анализаторами мягкой части рентгеновского спектра *, поскольку могут давать дифракционные решетки с любыми заданными постоянными (посредством подбора углеводородных цепей кислот различной длины), превышающими значения постоянных решеток обычных кристаллов.

Изучено влияние ориентации молекул в поверхностном слое на коэффициент трения. Мерой ориентации служило «вентильное» действие — способность пленки выпрямлять проходящий ток, обусловленная существованием $\Delta\varphi$ (понижающей работу выхода электронов в одном направлении и повышающей — в другом). Опыты показывают, что величина μ оказывается наименьшей при максимальной ориентации и снижается тем сильнее, чем совершеннее ориентация молекул поверхностного слоя.

В соответствии с рассмотренными представлениями, механизм смазывающего действия может быть объяснен следующим образом: скольжение происходит между концами неполярных гибких цепей двух молекулярных слоев, ориентированных на трущихся твердых поверхностях (рис. VII. 15). При этом, естественно, уменьшается заедание и предотвращается износ твердого материала, защищенного «одеждой» из ориентированных молекул смазки.

Для реальных твердых тел картина оказывается более сложной, поскольку даже самые гладкие поверхности никогда не бывают идеально ровными на молекулярном уровне (см. раздел IX. 1). На кристаллических поверхностях имеются возвышения и впадины высотой в десятки и сотни нм. Полировка вызывает локальное плавление, сглаживающее грубые неровности, поскольку трение (в отсутствие смазки) сопровождается сильным разогревом в точках контакта (площадь действительных контактов составляет доли процента от видимой). Так, при трении стекла по стали локальная температура поднимается до 1200 °С (по данным ИК-спектроскопии излучаемого при трении света); происходит горячая сварка, «пропахивание» материала, появление волнистости. Контакт осуществляется в отдельных точках, откуда пленка выдавливается (рис. VII. 16, *а*), в окружающих зонах пленка сжимается, ориентация нарушается (рис. VII. 16, *б*) и величина μ может несколько возрастать с увеличением нагрузки.

Дальнейшие исследования свойств ориентированных слоев в работах Дерягина **, Ребиндера, Харди, Г. Фукса и других авторов, способствовали развитию теории смазывающего действия и разработке научно-обоснованных путей получения смазок.

Зависимость μ от состава смазки представлена на рис. VII. 17, показывающем, что μ уменьшается с ростом молекулярной массы M. Выход μ на постоянный уровень наблюдается вблизи того члена гомологического ряда, T плавления которого соответствует T измеренной. Смазывающая способность кислот выше, чем неполярных углеводородов.

Добавление к парафину стеариновой кислоты приводит к уменьшению μ. Минимальное значение μ достигается уже при 5 % (масс.) кислоты и далее не изменяется. Такое количество обеспечивает «затравку», ориентирующую неполярные молекулы углеводорода.

---

* *Чернобережский Ю. М., Янклович А. И.* — Вести. ЛГУ, Сер. хим., 1980, № 16, с. 84.

** *Дерягин Б. В.* Что такое трение? М.: Изд-во АН СССР, 1963. 230 с.

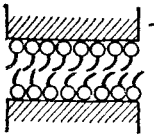


Рис. VII. 15. Модель смазывающего действия двух монослоев молекул ПАВ.

Следовательно, для получения хороших смазок достаточно ввести небольшие количества полярных ПАВ в минеральные масла, значительно более дешевые.

Следует отметить, что толщина граничных смазочных слоев практически превышает бимолекулярный слой, составляя обычно десятки нм (т. е. десятки монослоев). По-видимому, силовое поле твердого тела не экранируется первым слоем молекул. Наряду с этим ориентация молекул в ближайшем к поверхности слое может оказаться «затравкой», организующей ориентацию последующих слоев: возможным механизмом является индуцирование диполей с последующим их взаимодействием и образованием «цепочек».

При граничном трении сила трения мало зависит от скорости, в отличие от жидкостного трения. Поэтому в современной технике, оперирующей высокими скоростями, целесообразно наносить тонкие слои смазки (сохраняющиеся при снятии излишков смазки), обладающие аномально высокой вязкостью и обеспечивающие закономерности граничного трения.

Образование ориентированных слоев играет также большую роль в процессах прилипания и склеивания. В этих процессах связующее вещество должно вначале быть жидким (для заполнения впадин и повышения фактической площади контакта), и затвердевать в процессах схватывания, посредством замерзания (лед), химических реакций окисления (лаки), гидратации (цемент), полимеризации (клеи) и др. Склеивание полимерных материалов осуществляется путем взаимной диффузии сегментов полимерных цепей. Силы адгезии между твердой поверхностью и затвердевшим клеем или пленкой, согласно представлениям, развитым Дерягиным, имеют во многих случаях (например, при взаимодействии металлов с полимерами) электрическую природу и определяются величиной $\Delta\varphi$, возникающей при ориентации молекул в поверхностном слое. Поэтому при разработке новых склеивающих материалов и пленочных покрытий, широко используемых в современной технике, особое внимание следует уделять способности этих веществ к образованию ориентированных слоев. Для повышения этой способности разрабатываются специальные полярные присадки.

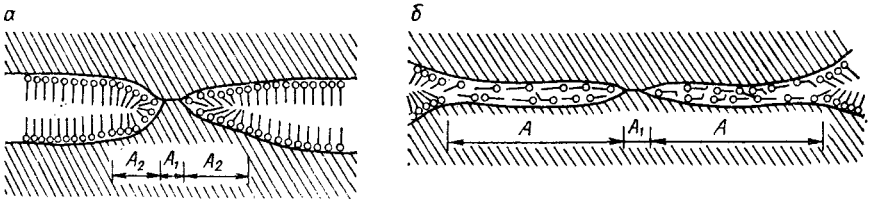


Рис. VII. 16. Модель сжатой пленки (*а*) и вид области контакта (*б*) в условиях граничной смазки.

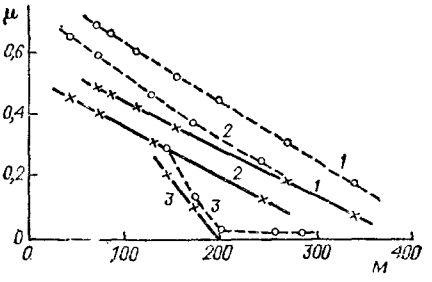


Рис. VII.17. *Зависимость коэффициента трения μ от молекулярной массы:*
1 — парафины; *2* — кислоты; *3* — спирты. Сферический ползун (— — —), плоский ползун (———).

Исследования поверхностных слоев, а также многочисленные адсорбционные данные показывают, что силовое поле у твердой поверхности является весьма значительным и распространяется на расстояния, превышающие размеры молекул.

Для понимания процессов адсорбции на твердых телах, имеющих огромное практическое значение, необходимо прежде всего познакомиться с природой сил, действующих на границе твердого тела с газом и жидкостью, а также с величинами энергии адсорбционного взаимодействия. Эти представления, необходимые для построения теоретических основ адсорбции, рассматриваются в следующих главах.

Глава VIII

АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ И СМАЧИВАНИЯ

VIII.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Типичные адсорбционные процессы: очистка газов и паров, извлечение ценных примесей, гетерогенный катализ, хроматографический анализ смесей и др., происходящие на поверхности твердых тел, широко используются в самых различных отраслях народного хозяйства и требуют глубокого и внимательного изучения. Наиболее общие закономерности адсорбции (например, уравнение Гиббса), применимы ко всем границам раздела фаз.

Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называют адсорбентом (поглотителем), а адсорбирующееся вещество адсорбатом*. Наиболее часто применяемые адсорбенты — это капиллярно-пористые тела, ксерогели и высокодисперсные порошки с большой удельной поверхностью.

Наличие интенсивного силового поля у поверхности твердого тела усложняет рассмотрение по сравнению с изученной нами границей жидкость — газ; в то же время оно упрощается вследствие упорядоченности (дальнего порядка) строения кристаллических решеток, параметры которых обычно хорошо известны. Большим

* Для адсорбирующегося вещества применяется также термин адсорбтив, в отличие от уже адсорбированного — адсорбата.

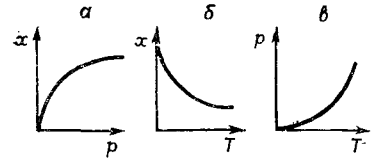


Рис. VIII.1. Изотерма (*а*), изобара (*б*) и изостера (*в*) адсорбции.

затруднением является обычно отсутствие точных сведений о величине s_0. Поэтому экспериментальные данные по адсорбции выражают чаще всего через количество газа или пара (в молях), адсорбированное единицей массы адсорбента — x (моль/г)

$$x = \Gamma^s s_0 \approx \Gamma s_0 \qquad \text{(VIII. 1)}$$

или через объем, приведенный к нормальным условиям: $v = x \times 22\,400$ см^3/г.

Эти количества (x или v) могут быть измерены экспериментально (в отличие от адсорбции на поверхности жидкости), поскольку в большинстве случаев поверхность достаточно велика. Трудности, ограничивающие возможности использования уравнения Гиббса, связаны также с отсутствием методов прямого измерения σ; однако экспериментально можно определить другую энергетическую характеристику — теплоту адсорбции Q_a.

Таким образом, опыт дает две величины, характеризующие адсорбцию: x и Q_a.

Адсорбционный процесс $x = x\ (p, T)$ в прямоугольных координатах изображается поверхностью. Три сечения этой поверхности: изотерма ($T = \text{const}$); изобара ($p = \text{const}$) и изостера ($x = \text{const}$) изображены на рис. VIII. 1 для наиболее простого случая мономолекулярной адсорбции.

В зависимости от природы действующих сил различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Последняя — это двумерная химическая реакция, не выходящая за пределы поверхностного слоя, например, взаимодействие Fe с O_2 или Ag с Cl_2. В этих случаях продукты реакции образуют пленку, непроницаемую для реагирующего газа. Как было показано ранее (раздел VI. 5), физическая адсорбция и хемосорбция термодинамически неразличимы, однако практически в большинстве случаев они характеризуются различными значениями дифференциальной молярной теплоты адсорбции $q_a = \partial Q_a / \partial x$. Значения q_a лежат в пределах 4—40 кДж/моль (1 — 10 ккал/моль) для физической адсорбции (характерных для теплот конденсации) и 40—400 кДж/моль (10—100 ккал/моль) (характерных для теплот химических реакций) для хемосорбции.

Наряду с адсорбцией, представляющей собой типично поверхностный процесс, может происходить поглощение газа или пара всем объемом твердого тела (например, поглощение H_2 палладием). Такое явление называется абсорбцией. Абсорбция не имеет, в сущности, отношения к коллоидно-химическим процессам; однако в адсорбционных опытах, наблюдая поглощение газа, трудно в большинстве случаев разделить или идентифицировать оба процесса.

Тогда, когда механизм процесса неизвестен или же одновременно протекают различные процессы, применяют более общий термин — с о р б ц и я.

VIII.2. ТЕПЛОТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ И СМАЧИВАНИЯ

Цель исследования теплот адсорбции — проверка прежде всего теорий адсорбционных сил, без которых нельзя подойти к построению количественной теории адсорбции. Адсорбционные силы измерить прямо не удается. Они однако проявляются через энергию $\Delta U = \int f\,dx$ (где f — сила) и, следовательно, через работу адсорбции, которую можно оценить посредством Q_a.

Таким образом, задача заключается в экспериментальном определении $Q_a = -\Delta U$ и сравнении этой величины с вычисленной на основе того или иного представления о природе поверхностных сил. Процесс адсорбции, как правило, экзотермичен, поскольку и свободная энергия (в самопроизвольном процессе), и энтропия в поверхностном слое (в результате упорядочения) обычно уменьшается и $\Delta U = \Delta F + T\Delta S < 0$. Для измерения Q_a, в принципе, применим калориметрический метод; на практике обычно используют калориметры изотермического и адиабатического типов *.

Несмотря на высокое совершенство современных установок, чувствительность их во многих случаях недостаточна для измерений Q_a, особенно в области низких p. Другой недостаток калориметрических методов состоит в том, что газ (или пар) вводят в сосуд с адсорбентом конечными порциями, и поэтому измеряемые Q_a несколько отличаются от равновесных величин.

Поэтому значительный интерес представляет разработка термодинамического метода определения Q_a, свободного от указанных недостатков. В этом косвенном методе величину Q_a определяют, исходя из другой экспериментальной величины — x, измеряемой со значительно большей точностью. Наряду с этим, термодинамический подход обладает силой обобщения, устанавливая связь между такими понятиями, как теплоты адсорбции, смачивания, конденсации и сжатия.

Наиболее строгое изложение этого метода дано в работах Киселева **. Рассмотрим вслед за автором два соединенных между собой сосуда *I* и *II* (рис. VIII.2). Сосуд *I* содержит 1 г адсорбента и x г адсорбата, находящегося в равновесии с паром при давлении p. В сосуде *II* — жидкая фаза адсорбата находится в равновесии с насыщенным паром при p_0. Перенесем изотермически и обратимо dx вещества из жидкости (*II*) в адсорбционный слой (*I*) через фазу пара. При этом на границе адсорбент — пар работа не совершается, поскольку $\mu^s = \mu^\alpha$; точно также не совершается работа в состоянии равновесия на границе жидкость — пар ($\mu^ж = \mu^п$)

* Подробное описание калориметрических методов см., например, в монографии [9, с. 68].

** *Киселев А. В.* — Уч. зап. МГУ, 1946, вып. 86, ч. 2, с. 116.

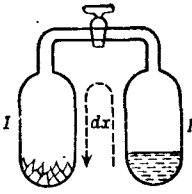


Рис. VIII. 2. Схема переноса адсорбата из объемной жидкой фазы (*II*) через фазу пара на поверхность адсорбента (*I*).

и все изменение F определяется работой изотермического расширения пара при переходе из *II* к *I*. При $p = \text{const}$ и $p_0 = \text{const}$ имеем:

$$\Delta F = RT \ln (p/p_0) \qquad \text{(VIII. 2)}$$

Однако в рассматриваемом процессе давление в сосуде *I* несколько изменяется, и это уравнение является строгим лишь в дифференциальной форме

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{\partial (\Delta F)}{\partial x} = \Delta \bar{F} \qquad \text{(VIII. 3)}$$

где $\Delta \bar{F}$ — дифференциальная молярная свободная энергия Гельмгольца.

Выразим искомую теплоту также в виде дифференциальной молярной величины:

$$\partial Q/\partial x = q = -\Delta \bar{U} \qquad \text{(VIII. 4)}$$

Для перехода от $\Delta \bar{F}$ к q_a можно воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S \qquad \text{(VIII. 5)}$$

Для вычисления ΔU найдем изменение энтропии в этом процессе. В обычном выражении для объемной фазы $S = -(\partial F/\partial T)_V$. Здесь $F = F(T, V, S, n^\alpha, n^s)$ и $S = -(\partial F/\partial T)_{V, S, n^\alpha, n^s}$. По условиям: $V = \text{const}$; $s = \text{const}$; $n^s = x$ и $n^\alpha \approx \text{const}$ *, следовательно:

$$S = -(\partial F/\partial T)_x \qquad \text{(VIII. 6)}$$

Переходя к дифференциальным молярным величинам, из уравнений (VIII. 5) и (VIII. 6), находим: $\Delta U = \Delta F - T[\partial(\Delta \bar{F})/\partial T]_x$. Подстановка $\Delta \bar{F}$ из уравнения (VIII. 3) и дифференцирование по T дают

$$\Delta U = RT \ln \frac{p}{p_0} - T\left[R \ln \frac{p}{p_0} + RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x - RT \frac{d \ln p_0}{dT}\right] \qquad \text{(VIII. 7)}$$

(последний член в скобках не является частной производной, поскольку p_0 зависит только от T).

Таким образом, теплота, выделяющаяся в рассматриваемом процессе $q_x = -\Delta \bar{U}$

$$q_x = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x - RT^2 \frac{d \ln p_0}{dT} \qquad \text{(VIII. 8)}$$

равна разности двух однородных членов. Второй член, как известно, выражает теплоту конденсации q_L (уравнение Клаузиуса — Кла-

* В работе Киселева дан строгий вывод, учитывающий, что величины μ, хотя и равны, но являются функциями разных переменных. Необходимо учесть также, что при изменении T на dT несколько изменяется n^α. Дифференцирование с разделением переменных приводит к тому же выражению, но с дополнительным членом, которым в первом приближении можно пренебречь.

пейрона); это количество теплоты затрачено на испарение адсорбата в сосуде *II*. Она не имеет отношения к процессу адсорбции и ее можно исключить из рассмотрения, поместив сосуд *II* в отдельный калориметр. В этом случае теплота, выделяющаяся в сосуде *I*, является теплотой адсорбции q_a

$$q_x = q_a - q_L \qquad \text{(VIII. 9)}$$

$$q_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x \qquad \text{(VIII. 10)}$$

Теплоты, выделяющиеся в процессе адсорбции, могут иметь различные значения в зависимости от условий проведения процесса. Величина q_a, определяемая уравнением (VIII. 10) и ближе всего соответствующая условиям реального адсорбционного процесса, есть дифференциальная молярная обратимая изостерическая теплота адсорбции. Эту величину можно определить из экспериментальных изостер адсорбции, построенных в полулогарифмическом масштабе ($\ln p$, T) по тангенсу угла наклона касательной.

Величина q_a мало изменяется с T. Поэтому во многих случаях можно интегрировать уравнение (VIII. 10) при $q_a = \text{const}$ в интервале значений T_1 и T_2 и найти q_a из двух изотерм, отвечающих этим значениям. После разделения переменных: $q_a \int_{T_1}^{T_2} dT/RT^2 = \int_{p_1}^{p_2} d \ln p$ и:

$$q_a = \frac{RT_1T_2 \ln (p_2/p_1)}{T_2 - T_1} \qquad \text{(VIII. 11)}$$

Значения p_1 и p_2 находят графически (рис. VIII. 3), «разрезая» изотермы горизонтальной прямой, отвечающей $x = \text{const}$. Значения q_a, найденные этим методом, хорошо согласуются с непосредственными калориметрическими измерениями [1, с. 197].

Следует еще раз подчеркнуть, что q_a, найденная из изостеры или из двух изотерм, является экспериментальной величиной и точность ее определяется погрешностью измерения x (или v).

Вернемся к уравнению (VIII. 10). Аналогия этого выражения с уравнением Клаузиуса — Клапейрона наводит на мысль о жидком состоянии адсорбционного слоя. Действительно, в настоящее время установлено, что при адсорбции паров поверхностный слой адсорбата представляет собой жидкость, обладающую особыми свойствами. Исходя из этого представления, можно было бы написать уравнение (VIII. 10) сразу, без всякого вывода.

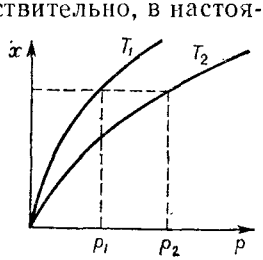


Рис. VIII. 3. Вычисление теплоты адсорбции по двум изотермам.

Однако рассмотренный нами вывод носил совершенно общий характер, не ограниченный какими-либо конкретными представлениями о состоянии адсорбционного слоя. Таким образом, мы видим интересный пример того, как термодинамический подход, называемый часто формальным, порождает, в сочетании с идеей общности, новые физические представления о природе адсорбционного слоя.

Если принять представление о жидком состоянии адсорбата в поверхностном слое, можно установить физический смысл величины q_x. Перенесем мысленно dx жидкости из сосуда *II* в адсорбционный слой в сосуде *I*, минуя фазу пара, т. е. смочим адсорбент жидким адсорбатом. Поскольку начальное и конечное состояния одинаковы, в этом процессе выделится то же количество теплоты q_x, что и в процессе, рассмотренном ранее. Эта теплота имеет физический смысл теплоты смачивания и выделяется в результате взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Теперь, когда физический смысл всех величин, входящих в уравнение (VIII.9), установлен, можно отвлечься от сосудов и калориметров и записать в общем виде:

$$q_a = q_L + q_x \qquad \text{(VIII.9a)}$$

Из этого выражения следует, что процесс адсорбции пара слагается как бы из двух процессов: конденсации пара в обычную жидкость (с выделением q_L) и взаимодействия этой жидкости с адсорбентом, превращения ее в «необычную» жидкость [см. (VIII.5)] в силовом поле твердой фазы (с выделением q_x), т. е. смачивания. В реальных условиях оба процесса протекают нераздельно.

Величину q_x часто называют «чистой теплотой адсорбции», понимая под этим теплоту, выделяющуюся при адсорбции, за вычетом величины q_L, не имеющей непосредственного отношения к адсорбции.

Установленная связь между адсорбцией и смачиванием делает измерение теплот смачивания твердых тел жидкостями одним из наиболее плодотворных способов изучения взаимодействия на границе раздела твердое тело — пар. На первый взгляд это кажется парадоксальным, однако прямые калориметрические измерения Q_x (интегральных теплот смачивания) методически проще и надежнее, чем измерения Q_a; они применимы даже тогда, когда измерения Q_a затруднены и позволяют исследовать энергетическую неоднородность твердых поверхностей, их среднюю полярность, закономерности адсорбции из растворов и т. д. Современные калориметры, снабженные термисторами, позволяют измерять Q_x с точностью до 0,04 Дж. Изучая смачивание чистого твердого тела и образцов, на которых предварительно адсорбировано вещество, можно построить кривые зависимости Q_x от степени заполнения поверхности. Обычно значения Q_x положительны и по мере заполнения поверхности уменьшаются, поскольку вначале смачиваются наиболее активные участки. Анализ этих кривых позволяет найти количественное распределение активных центров по энергиям.

Таблица VIII.1. **Теплота смачивания твердых тел жидкостями**

Вещество	s_0, м²/г	Q'_x, эрг/см²	
		вода	неполярная жидкость *
Глина			
бентонит	34,5 **	1590	—
каолинит	—	490	—
Графит	28,4	48	225 (б.)
Графон (графитированная сажа)	97	32	110 (гп.)
Двуокись кремния			
аморфная	350	210	220 (б.)
аэросил	120	165	120 (гп.)
кварц	0,07	850	—
Двуокись титана (анатаз)	10,5	510	137 (гс.)
Двуокись циркония	5,3	600	190 (б.)
Сульфат бария	4,4	490	140 (б.)
Тефлон (фторуглерод)	9	6	60 (гп.)

* б. — бензол; гп. — гептан; гс. — гексан.
** Внешняя поверхность.

Теплоты смачивания, отражая энергию взаимодействия твердого тела с жидкостью, обычно велики при контакте полярного адсорбента с полярной жидкостью. Типичные значения Q'_x приведены в табл. VIII.1.

Следует отметить, что значения Q_x уменьшаются с ростом s_0 для многих объектов, что связано, по-видимому, с худшей ориентацией молекул воды в тонких порах. Можно найти из этих данных молярную теплоту, учитывая, что для плотного монослоя воды $\nu \approx 10^{15}$ молекул/см² и 1 кДж $= 10^{10}$ эрг: $Q_x = Q'_x \cdot 6 \cdot 10^{23}/10^{10} \cdot 10^{15}$; например, для $Q'_x = 210$ эрг/см² получаем $Q_x = 12$ кДж/моль.

Следует отметить еще, что значения q_x для различных веществ на неполярных адсорбентах изменяются симбатно с теплотами сжатия этих веществ (см. [1, с. 200]) и соответствуют сжатию при давлениях ≈ 2000 МПа (20 000 атм). Это значение можно принять в качестве приближенного для оценки интенсивности силового поля адсорбента. Такие поля изменяют плотность жидкости в сольватной оболочке по сравнению с обычной объемной жидкой фазой *.

Совместное применение термодинамического метода экспериментальной калориметрии и теоретических представлений позволило к настоящему времени надежно определить значения Q_a важнейших систем, необходимые не только для оценок эффективности

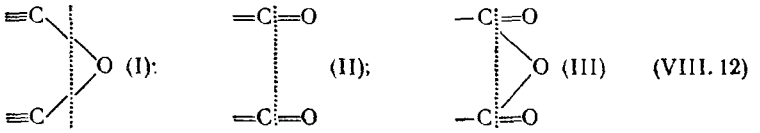
* Для полярных адсорбентов теплота сжатия составляет лишь часть q_x; разность соответствует теплоте, выделяющейся в результате поляризации адсорбата адсорбентом.

в процессе технологии, но и в качестве критерия проверки теорий адсорбционных сил.

Обычно теплоты физической адсорбции уменьшаются как с ростом температуры, так и по мере развития адсорбционного процесса. Этого нельзя сказать про теплоты хемосорбции.

VIII.3. ТЕПЛОТЫ ХЕМОСОРБЦИИ

Хемосорбцией называют адсорбцию, происходящую под действием специфических, главным образом валентных *химических сил*. Хемосорбцию можно определить как процесс образования двумерного химического соединения, не идущий, в отличие от обычной химической реакции, в глубину объемной фазы. Рассмотрим в качестве примера соединения, образующиеся при хемосорбции на угле и графите. В результате окисления поверхностных атомов С образуются, в зависимости от условий те или иные поверхностные окислы, изображенные следующими формулами:



(VIII. 12)

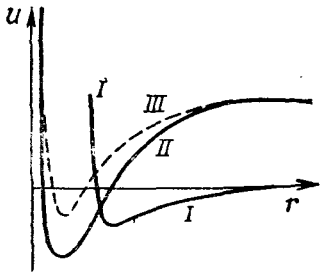
Прочная пленка окисла препятствует дальнейшему проникновению кислорода в глубь твердой фазы.

Отличительные особенности хемосорбции: специфичность взаимодействия; высокие значения q_a, соответствующие химической реакции (40—400 кДж/моль) и, как следствие — необратимость процесса (большие τ). Для протекания реакции необходима обычно энергия активации E_a. Скорость реакции $v = dx/dt$ определяется выражением

$$v = v_0 \exp(-E_a/RT) \qquad \text{(VIII. 13)}$$

Величину E_a находят по уравнению (VIII. 13), измеряя dx/dt при двух различных T, или же из угла наклона в координатах $\ln v - 1/T$.

Типичные потенциальные кривые $U(r)$ [или $Q_a(r)$] при хемосорбции представлены на рис. (VIII. 4), где U — энергия системы, r — расстояние между молекулой и твердой поверхностью. Эти кривые объясняют наблюдающуюся обычно быструю сорбцию в начале процесса и медленную в дальнейшей его стадии. Кривая *I* отвечает физической адсорбции, кривые *II*, *III* — хемосорбции, идущей для первых порций ($\theta \approx 0$, где $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$ — доля адсорбции) с выделением значительной энергии (кривая *II*), уменьшающейся по мере заполнения поверхностного слоя (например, кривая *III*). При приближении молекулы к поверхности в области больших r процесс идет по кривой *I* (скорость v велика, $E_a = 0$) и переход на кривую *II* происходит без барьера ($U < 0$). В даль-



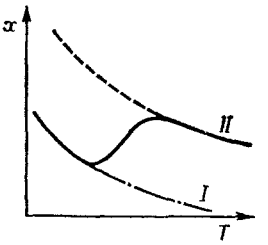


Рис. VIII. 4. Потенциальные кривые для физической адсорбции (*I*) и хемосорбции при долях адсорбции $\theta = 0$ (*II*) и $\theta = 0{,}8$ (*III*).

Рис. VIII. 5. Изобары физической адсорбции (*I*) и хемосорбции (*II*).

нейших стадиях, при значительных θ, для перехода от *I* к *III* требуется уже преодолеть активационный барьер E_a, уменьшающий v. Такая хемосорбция называется активированной. Переход к хемосорбции может привести к изменению характера зависимости x от T. Как для физической, так и для химической адсорбции в отдельности характерно монотонное уменьшение x с ростом T (возрастание беспорядка и выравнивание концентраций в объеме и поверхностном слое).

Однако изобары этих процессов лежат на различных уровнях, как это видно из рис. VIII. 5. При малых $T (E_a \ll RT)$ скорость хемосорбции мала [см. уравнение (VIII. 13)] и процесс идет в основном как физическая адсорбция (по кривой *I*). С ростом T процесс переходит на изобару хемосорбции (кривая *II*). Таким образом, для реального процесса (изображенного сплошной линией) в области перехода обнаруживается увеличение x с ростом $T (dx/dT > 0)$ и наличие таких «аномальных» участков на экспериментальных изостерах всегда свидетельствует об активированной хемосорбции.

Примером сочетания двух типов связи является адсорбция кислорода O_2 на угле: при —185 °С $Q_a = 12$, а при 0 °С $Q_a \approx$ ≈ 300 кДж/моль, что соответствует образованию поверхностного окисла углерода (хемосорбция).

При хемосорбции водорода H_2 каждый поверхностный атом металла сорбирует один атом H, и по измеренным значениям x можно вычислить s_0. Полученные значения хорошо согласуются со значениями, найденными методом БЭТ. Большие величины хемосорбции достигаются при нанесении металла — катализатора (Ni, Co, Pd, Fe, Pt, Ag и др.) на силикагель или кизельгур; так, для H_2 значения Q_a увеличиваются на 50—70 кДж/моль (тогда как Q_L для $H_2 \approx 1$ кДж/моль).

Хемосорбционная связь локализована на адсорбционных центрах и часто рассматривается как результат химической реакции между молекулами или атомами адсорбата и адсорбента. Напри-

Таблица VIII.2. **Энергетические характеристики (в кДж/моль) хемосорбции щелочных металлов на вольфраме**

Система	J	W	Q_3	$Q_{расч}$	$Q_{экс}$
Na — W	492	434	185	127	128
K — W	419	434	150	165	—
Cs — W	363	434	130	201	256

мер, хемосорбцию атомов щелочного металла на металлической поверхности можно разделить на следующие стадии:

$M(г.) = M^+(г.) + e^-(г.)$; $Q_1 = -J$ (потенциал ионизации)
$e^-(г.) = e^-$ (в металле); $Q_2 = W$ (работа выхода)
$M^+(г.) = M^+(адс.)$; $Q_3 = e^2/4r_0$.

Величина Q_3 соответствует потенциальной энергии иона, находящегося на расстоянии r_0 от поверхности; она обусловлена силой электрического притяжения — ион как бы притягивается к равному и противоположному по знаку заряду, индуцированному под поверхностью на расстоянии r_0. Измеренные теплоты хемосорбции согласуются с расчетными значениями адсорбции металлов на вольфраме $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$ как видно из табл. VIII. 2.

Для хемосорбции двухатомных молекул, например, H_2 на W применяют квантово-механические оценки

$$E_{W-H} = [fE_i - (1 - f)E_c]/(2f - 1) \qquad (VIII.14)$$

где $E_i = e^2/r_0$ и E_c — чисто ионная и чисто ковалентная энергии связи; $f = \mu/er_0$ — степень ионизации связи; μ — поверхностный дипольный момент, определяемый экспериментально из поверхностных потенциалов. Расчеты в общем удовлетворительно согласуются с экспериментом, как видно из табл. VIII. 3, но не во всех случаях, свидетельствуя о недостаточной разработанности квантово-механической теории хемосорбции.

Интересно отметить, что в теоретических расчетах теплоты хемосорбции можно вполне заменять теплотами образования (энергиями связей) соответствующих соединений. Так, для WO_3 (г.) из газовой фазы $Q_i = 804$ кДж/моль O_2, что совпадает с теплотой хемосорбции O_2 на W, равной 808 кДж/моль; для $Ni(CO)_4$ $Q_i = 146$, $Q_a = 175$ кДж/моль (табл. VIII. 3). На металлах теплоты хемосорбции, как правило, независимо от природы адсорбата, велики для переходных металлов и в пределах одного ряда уменьшаются с ростом атомного номера [7, с. 525]. Это свидетельствует об участии d-орбиталей в хемосорбции.

Таблица VIII.3. **Расчетные и экспериментальные значения теплоты хемосорбции**

Система	Q_a, кДж/моль		Система	Q_a, кДж/моль	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
H_2—W	154	186	N_2—W	442	396
H_2—Fe	83	133	Co—Ni	146	175
H_2—Ni	75	125	C_2H_4—W	304	425
O_2—W	308	808	NH_3—C	133	71
O_2—Pt	225	292			

Теоретическое и экспериментальное исследование хемосорбции — процесса чрезвычайно сложного и весьма важного в практическом отношении, составляет в настоящее время большой раздел физической и коллоидной химии, излагаемый в специальных монографиях и выходящий за рамки настоящего учебника. Отметим лишь, что центральный для физической адсорбции вопрос — дву- или трехмерен поверхностный слой — решается однозначно, поскольку хемосорбционные силы локализованы, в основном, в пределах одной молекулы. Современные расчеты этих сил основаны на квантово-химической трактовке, на теориях электрического изображения (металлы) и на полупроводниковых теориях (окислы, сульфиды и др.). Для установления кинетических закономерностей используют теорию переходного состояния. В общем можно сказать, что трактовка хемосорбции как процесса образования двумерных химических соединений базируется на современной теории твердого состояния.

Теплоты (энергии) адсорбции определяют в неменьшей степени, чем температура и время, динамику адсорбционных процессов.

VIII.4. ДИНАМИКА АДСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА

До сих пор явление адсорбции мы рассматривали как равновесное состояние, на базе термостатических* и электростатических представлений. Обратимся теперь к динамике адсорбционного процесса; динамический подход, предложенный Лэнгмюром, развивается в работах де Бура [10].

Молекулы газа, движущиеся прямолинейно во всех направлениях, непрерывно ударяются о поверхность твердого тела, контактирующую с газовой фазой. В результате молекула либо немедленно отразится от поверхности под углом, равным углу падения, либо она задержится некоторое время в поверхностном слое и лишь потом перейдет в газовую фазу; при этом направление движения уже не зависит от начального, иначе говоря, молекула адсорбата не сохранит «памяти пути».

Какова продолжительность «жизни» молекулы в адсорбционном слое? Очевидно, до тех пор, пока она не получит за счет флуктуации теплового движения необходимой энергии, достаточной для преодоления удерживающих сил, т. е. энергии адсорбции. За время задержки молекул на поверхности происходит теплообмен между адсорбатом и адсорбентом, газ нагревается от контакта с горячей поверхностью и наоборот. Таким путем нагревается воздух, контактирующий с нагретой солнцем почвой и водой, с горячей печью и т. д. Этот результат адсорбции, как замечает де Бур, для человека гораздо более важен, чем все технические приложения

* Классическую равновесную термодинамику целесообразно, по мнению авторов некоторых современных монографий, называть термостатикой, в отличие от термодинамики, включающей также и неравновесные (в частности, стационарные) процессы.

адсорбции вместе взятые, ибо без него жизнь на земле была бы невозможна.

Задержка молекул на поверхности приводит к увеличению концентрации газа в поверхностном слое, т. е. к адсорбции. Таким образом, сущность адсорбции состоит в пребывании молекул на поверхности в течение определенного времени τ, называемого временем адсорбции.

Количество адсорбированного вещества γ (молекул/см^2) пропорционально τ и числу молекул n, ударяющихся об единицу поверхности в единицу времени (молекул/см^2·с). Таким образом, основное динамическое уравнение адсорбции имеет весьма простой вид:

$$\gamma = n\tau \qquad \text{(VIII. 15)}$$

Рассмотрим входящие в него величины n и τ. Число n определяется на основании кинетической теории газов уравнением

$$n = Np/\sqrt{2\pi MRT} \qquad \text{(VIII. 16)}$$

где N — число Авогадро; M — молекулярная масса газа.

Расчеты по уравнению (VIII. 16) показывают, что число n очень велико. Этим объясняется поглощение влаги многими веществами (гигроскопичность), например, неорганическими солями, крахмалом, даже из сравнительно сухого воздуха. Так, при относительной влажности воздуха 10 % давление паров $p = 1{,}76$ мм рт. ст. при 20 °С и, согласно уравнению, при этих условиях $n \approx 10^{21}$ молекул/(см^2·с). Если площадь, занимаемая молекулой H_2O на поверхности $A_0 = 0{,}1$ нм^2 $= 10^{-15}$ см^2, то число молекул в плотном монослое γ составляет 10^{15} молекул/см^2. Таким образом, монослой может образоваться за 10^{-6} с. Это значит, что процесс адсорбции идет практически мгновенно.

Расчеты, проведенные для межзвездных облаков, показывают, что монослои образуются всего за несколько лет (время, в астрономических масштабах, очень малое). С этим связано свечение «хвостов» комет, обусловленное десорбцией газов при прохождении кометы в окрестности Солнца (нагревание). Стекающий газ возбуждается излучением Солнца и светится позади кометы.

Следует отметить, что в состоянии динамического равновесия между паром и поверхностным слоем на твердом теле или жидкости, число поступающих молекул n должно быть равно числу выходящих (десорбирующихся) n_v: $n = n_v$. Эти две величины различны по своей природе, так как первая определяется всецело свойствами пара, вторая — зависит от адсорбционных сил. Однако при равновесии эти величины равны и кажется (макроскопически), что ничего не происходит.

Рассмотрим вторую величину, характеризующую адсорбционный процесс, а именно: время адсорбции τ. Существуют методы, позволяющие экспериментально определить τ. Так для атомов Cd на стекле было установлено, что τ — вполне реальная величина и ее значения лежат в интервале 10^{-6}—10^{-12} с, сильно изме-

няясь с T. Для Ar на стекле $\tau = 3 \cdot 10^{-5}$ при 90 К и $75 \cdot 10^{-5}$ с при 78 К.

Весьма важное выражение для зависимости τ от T было получено Я. Френкелем еще в 1924 г.

$$\tau = \tau_0 \exp (Q_a/RT) \qquad \text{(VIII. 17)}$$

где τ — период колебания молекулы в направлении, нормальном к поверхности; Q_a — молярная теплота адсорбции.

Сущность статистического вывода этого уравнения можно понять на основе следующих рассуждений. Поток десорбции (число молекул в единицу времени) с площади 1 см^2 может быть выражен либо через общее число молекул γ, либо через число «активных» молекул γ^*, обладающих энергией, равной или большей Q_a, и отрывающихся от первого толчка:

$$\gamma/\tau = \gamma^*/\tau_0 \qquad \text{(VIII. 18)}$$

Число этих молекул определяется законом Больцмана:

$$\gamma^* = \gamma \exp (- Q_a/RT) \qquad \text{(VIII. 19)}$$

Подставляя γ^* из уравнения (VIII. 19) в (VIII. 18), получаем уравнение Френкеля (VIII. 17).

Уравнение (VIII. 17) позволяет вычислить τ, исходя из величины Q_a, доступной экспериментальному определению. Период τ_0 близок к периоду колебаний атомов в решетке адсорбента и имеет порядок 10^{-13} с.

Как видно из уравнения (VIII. 17), τ сильно зависит от T и Q_a, поскольку они стоят в показателе степени. Ниже сопоставлены значения τ, вычисленные для различных Q_a (при комнатной температуре):

Физическая адсорбция		Химическая адсорбция	
Q_a, кДж/моль	τ, с	Q_a, кДж/моль	τ, с
1,6	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	60	$2 \cdot 10^{-2}$
6	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	80	$1 \cdot 10^{2}$
24	$1 \cdot 10^{-10}$	100	$6 \cdot 10^{5}$ (неделя)
40	$3 \cdot 10^{-6}$	120	$4 \cdot 10^{9}$ (> 100 лет)
		160	10^{17}
		808	10^{126}

Приведенные данные показывают, насколько сильно влияет Q_a на значение τ: так, при $Q_a = 80$ кДж/моль, $\tau < 2$ мин, для 120 кДж/моль — оно больше столетия. Для адсорбции O_2 на W ($Q_a = 808$ кДж/моль) уже все равно, считать ли τ в секундах или в столетиях — это значение несоизмеримо ни с жизнью человека, ни с возрастом Земли и Солнечной системы. При высоких значениях Q_a процесс адсорбции практически необратим, и сорбированные молекулы нельзя удалить никакой откачкой, поскольку они будут находиться на поверхности в течение τ и равновесие практически не установится.

При $Q_a > 100$ кДж/моль молекула живет на месте недели, годы или тысячелетия; поэтому в большинстве случаев хемосорбция является локализованной.

Температура входит в уравнение (VIII. 17) также в экспоненту; поэтому с ростом T резко уменьшается τ и, следовательно,

количество адсорбированного вещества γ, согласно уравнению (VIII. 17). С другой стороны, с ростом T (и уменьшением τ) быстрее наступает адсорбционное равновесие и увеличивается скорость процесса, обычно лимитирующего адсорбцию, а именно — *диффузии* адсорбата в тонкие поры адсорбента. Поэтому технологическое регулирование адсорбционного процесса посредством изменения T определяется поставленной задачей наиболее полного или наиболее быстрого поглощения газа. В первом случае следует уменьшать температуру, во втором — наоборот, увеличивать.

Оценка скорости адсорбции и диффузии весьма важна для расчетов адсорбционных и каталитических процессов. Прохождение фронта газа через капилляры (зерна катализатора, поры в грунтах и почвах и т. д.) описывается уравнением Клаузинга, выведенным для кнудсеновского режима (разреженного газа, для которого число соударений молекул меньше числа столкновений их со стенкой)

$$\bar{t} = l^2/2\,d\bar{u} + l^2\tau/2d^2 \qquad \text{(VIII. 20)}$$

где $\bar{t}$ — среднее время прохождения фронта газа через капилляр длиной l и диаметром d; $\bar{u}$ — средняя скорость свободного пробега молекул газа.

Первый член (VIII. 20) выражает обычные аэродинамические характеристики потока (упругие столкновения со стенкой), второй — ограничения, связанные с задержкой молекул на твердой поверхности с последующим рассеянием их во всех направлениях.

В качестве примера, в табл. VIII. 4 приведены значения $\bar{t}$, вычисленные для потоков H_2 и C_3H_8 через поры силикагеля размером $d = 10^{-6}$ см и $l = 10^{-2}$ см. Значения $\bar{t}$ приведены раздельно для двух членов уравнения (VIII. 20).

Таким образом, несмотря на небольшое различие в скоростях (один порядок) и размерах молекул этих газов, скорость прохождения фронта различается в миллионы раз. Как видно из табл. VIII. 4, это различие связано с величиной Q_a и, следовательно, большим временем τ для C_3H_8 на силикагеле. На этом основано во многих случаях действие «молекулярных сит», позволяющих разделять на компоненты газовую смесь, состоящую из близких по размерам молекул, при протекании ее через колонку с адсорбентом.

Итак, молекулы адсорбата могут находиться на поверхности адсорбента в течение длительного времени. Интересно выяснить,

Таблица VIII.4. **Параметры, характеризующие поток газов через капилляр**

Газ	Q_a, кДж/моль	τ, с	$\bar{u}$, см/с	$\bar{t}$, с	
				(I)	(II)
H_2	5,2	10^{-12}	$15 \cdot 10$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
C_3H_8	48	10^{-4}	$1 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-3}$	5000

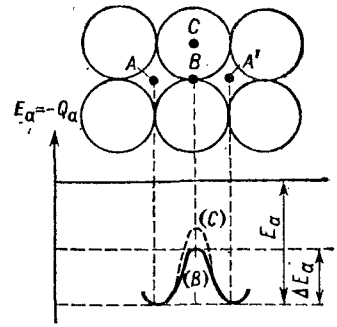


Рис. VIII. 6. Энергия активации поверхностной подвижности.

как «проводит» это время молекула в адсорбционном слое? В результате колебаний атомов адсорбента между ними и молекулой адсорбата происходит непрерывный обмен энергией. Если молекула получит импульс, нормальная составляющая которого превысит Q_a, молекула покинет поверхностный слой. Если же этот импульс направлен, в основном, тангенциально к поверхности, молекула скользит по ней, сталкиваясь с другими молекулами. Такая поверхностная подвижность молекул составляет физическую основу явлений растекания и смачивания. Жидкость растекается по жидкой поверхности на 2—3 порядка быстрее, чем по твердой (поскольку микрошероховатость отсутствует и все точки жидкой поверхности энергетически равноценны). Но и на твердых поверхностях существование двумерной подвижности установлено экспериментально. Хорошо известный пример с растеканием насыщенного раствора KCl по стеклу в солевых мостиках, с последующим высыханием и образованием ползущей твердой корки, иллюстрирует это явление. Фольмер установил, что молекулы бензофенона уходят из кристалла по стеклу на расстояния $\approx 0{,}1$ мм, значительно превышающие молекулярные размеры.

Характер тангенциального движения определяется степенью энергетической неоднородности поверхности, чередованием в решетке мест с энергией выше и ниже среднего значения E. Так, в кубической решетке (рис. VIII. 6) молекула адсорбата в точке A связана с четырьмя атомами адсорбента. Для перемещения в симметричную позицию A', молекула должна преодолеть потенциальный барьер; наименьшая его высота отвечает позиции B, где молекула связана с двумя атомами, и $|E_a|$ оказывается примерно вдвое меньшей, чем в A и A' (и минимальной в точке C). Для перехода $A \to B \to A'$ молекула должна обладать энергией, большей или равной $\Delta E_a = E_a^B - E_a^A$. Применяя для ΔE_a, имеющей смысл энергии активации, тот же метод, получим, что время задержки в позициях типа A равно:

$$\tau' = \tau_0 \exp(\Delta E_a / RT) \qquad \text{(VIII. 21)}$$

Следовательно, за время τ молекула совершит ряд прыжков, задерживаясь в каждом узле на время $\tau' < \tau$. Пусть, например, $|E_a^A| = 40$, $\Delta E_a = 20$ кДж/моль. Тогда, согласно уравнениям (VIII. 17) и (VIII. 21): $\tau = 3 \cdot 10^{-6}$, а $\tau' = 5 \cdot 10^{-10}$ с. Это значит, что молекула совершит за малое время адсорбции ≈ 6000 прыжков. Считая дистанцию прыжка (расстояние между узлами) равной 0,3 нм, находим, что за $3 \cdot 10^{-6}$ с жизни на поверхности молекула пройдет значительный путь, намного превышающий ее размеры.

Из рассмотренной схемы видно, что значение ΔE_a зависит от энергетической неоднородности поверхности. Для металлов она невелика: $\Delta E_a \ll RT$, и задержек практически не будет; молекула в этом случае может свободно скользить по поверхности в качестве двумерного идеального газа.

Таким образом, мы познакомились с двумя видами поверхностной подвижности, с «прыгающими» и «скользящими» молекулами. Существуют еще и «танцующие» молекулы, волнообразно движущиеся вдоль поверхности.

Рассмотренный материал показывает, что существующая информация о состоянии и поведении молекул в поверхностном слое может служить основой для детального описания динамической картины адсорбционного процесса, иначе говоря — кинетики адсорбции.

Глава IX

АДСОРБЦИОННЫЕ СИЛЫ У ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

IX. 1. ТВЕРДАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Никаких особых сил, за счет которых происходит адсорбция, согласно современным представлениям, не существует. Адсорбционные силы — это химические силы, действующие между атомами, или межмолекулярные силы, с той лишь разницей, что эти молекулы или атомы принадлежат разным фазам и взаимодействие происходит в поверхностном слое, которому присуща своя специфика.

Адсорбция веществ из газовой (или жидкой) фазы на твердых телах определяется в значительной степени силовым полем твердой поверхности. Здесь, как и при изучении пленок на твердых телах (гл. VII) необходимо иметь в виду реальную твердую поверхность, ее состав и структуру. Поверхность всегда неровна; шлифовка и полировка оставляют выступы и впадины высотой в единицы и десятки нм *.

Эти неровности могут залечиваться самопроизвольно при температуре, близкой к $T_{пл}$, вследствие заметной поверхностной диффузии (например, для меди при $T > 700$ °С), но волнообразный характер поверхности остается. В результате полировки образуется аморфный слой («слой Бейльби»), похожий на пленку вязкой жидкости, затекающей во все впадины и трещины. Дифракционная картина, характерная для кристаллического металла (Au, Ni), обнаруживается только после снятия (например, посредством катодного распыления) полированного слоя толщиной ≈ 2 нм. Старение слоев Бейльби приводит к их кристаллизации.

Оплавленные или полированные стеклянные поверхности быстро расстекловываются, показывая дифракционные картины, более характерные для кристаллов **, нежели для аморфного тела.

На монокристаллах разные грани обладают различной адсорбционной активностью, разными значениями поверхностного натя-

---

* Для шлифовки применяют абразивы более твердые, чем шлифуемый материал; полировка, наоборот, осуществляется более мягкими, но более тугоплавкими веществами; неровности при полировке устраняются в основном за счет локального плавления твердой поверхности (VII. 6).

** *Bishop F. L., Jr.* — Phys. Rev., 1942, v. 62, p. 295

Таблица IX.1. **Поверхностная энергия твердых тел**

Вещество	LiF	MgO	CaF_2	BaF_2	$CaCO_3$	Si	Zn	Fe (3% Si)	NaCl
Кристаллографич. плоскость	100	100	111	111	001	111	001	100	100
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	340	1200	450	280	230	1240	105	1360	110

жения. Измерение σ на твердых поверхностях осложнено тем, что, вследствие крайне медленной поверхностной диффузии при $T \ll T_{пл}$, практически нельзя изменять площадей поверхности строго обратимо, в равиовесиых условиях (время «жизии на месте» велико при высокой энергии связи твердых тел — см. табл. VIII. 1). Вблизи $T_{пл}$ тонкая металлическая проволочка укорачивается вследствие поверхностного натяжения и, компенсируя эту силу нагрузкой, можно определить σ (при деформации, равной нулю). Так, для Cu при 725 °C $\sigma = 1370$, а для Au $\sigma =$ $= 1300$ дин/см при 1000 °C.

Проведенные измерения показали, что вблизи $T_{пл}$ значение $\sigma_{тг}$ превышает значение $\sigma_{жг}$ на 10—20 %. Из других методов определения $\sigma_{тг}$ отметим измерение работы расщепления (раскола) кристаллов в вакууме. Полученные данные приведены в табл. IX. 1.

Измеряя теплоту растворения высокодисперсного материала (Q_1) и грубодисперсного (Q_2) того же состава, можно по разности найти поверхностную энергию $\mathscr{E}$, если известны s_1 и s_2:

$$\mathscr{E} = (Q_1 - Q_2)/(s_1 - s_2)$$

Для твердых поверхностей следует отметить принципиальное различие понятий поверхностного натяжения σ и поверхностного напряжения τ. Первое выражает работу, необходимую для образования единицы площади поверхности, удельную свободную поверхностную энергию, тогда как второе включает также работу *растяжения* поверхности. В мысленном эксперименте, на первой стадии деления твердого тела или жидкости на части образуется свежая поверхность, где атомы фиксированы в положениях, которые они сохраняли, находясь в объемной фазе. Во второй стадии они перемещаются в поверхностном слое, занимая новые равновесные положения. Для жидкостей обе стадии протекают одновременно, практически мгновенно и $\sigma = \tau$. В твердых телах вторая стадия может затянуться на многие часы и годы и в теле сохраняется напряжение. Таким образом, τ можно определить как *внешнюю силу, приходящуюся на единицу длины, которую нужно приложить при образовании поверхности для того, чтобы атомы сохранили прежние равновесные (в объеме фазы) положения.*

Локальные напряжения в твердом теле, также как и грани, обладающие наибольшими значениями σ*, чаще всего являются центрами адсорбции. Наряду с гранями большое зиачение для адсорбции имеют дефекты структуры реальных кристаллов. Они изучаются физикой твердого тела, и здесь следует отметить

* Так, наибольшей хемосорбционной и каталитической активностью обладают плоскости [111] гранецентрированной кубической или плотно упакованной гексагональной решетки.

лишь основные положения, непосредственно связанные с адсорбцией. Наиболее простыми типами являются точечные дефекты по Френкелю, образованные избыточными (в междоузлиях) или внедренными атомами (или ионами), и дефекты по Шоттки, образованные недостающими в решетке атомами — вакансиями. Организованные совокупности точечных дефектов представляют собой дислокации, краевые (линейные) или винтовые. Дислокации выходят на поверхность в виде ступенек и обусловливают в основном несовершенство поверхностей.

Число линий дислокаций, пересекающих единичную площадку в кристалле, колеблется от 10^4 до 10^{12}/см^2.

Линия дислокации находится в состоянии высокого поверхностного напряжения и химический потенциал настолько велик, что вещество может выходить из дислокации, оставляя за собой полость. Дислокации чаще всего выступают как центры адсорбции.

Выступы на шероховатой поверхности, ребра, углы и вершины многогранников несут атомы с меньшим числом соседей, обладающие большим числом ненасыщенных химических связей, большей локальной поверхностной энергией. Это — центры хемосорбции; наоборот, действие межмолекулярных сил (не образующих химической связи) возрастает с увеличением молекулярного окружения, и центры физической адсорбции располагаются в основном во впадинах, трещинах, зазорах.

Таким образом, наличие шероховатостей, выступов и впадин, активных граней, точечных дефектов, дислокаций образует весьма сложную микротопографическую картину, не говоря уже о влиянии химической природы и предыстории образца. Поэтому однозначного ответа на вопросы о локализации адсорбционных центров, их плотности и поверхностной энергии быть не может без привязки к конкретной структуре и составу поверхности.

Успешное развитие квантово-механических и статистических методов ограничивается оценкой средних значений поверхностной энергии (энергии связи) и нахождением коррелятивных функций распределения E^s как функций расстояния от данного участка i с энергией $\overline{E}_i^s$. Термодинамическая теория также ограничивается усредненными величинами.

Для разработки и прогнозирования адсорбционных процессов необходимо детальное изучение структуры конкретной поверхности и ее изменений в процессе адсорбции, достигаемое применением экспериментальных методов исследования структуры, состава и возбужденных состояний поверхностей как чистых, так и покрытых адсорбционным слоем. В последние годы все шире применяют оптические, дифракционные и спектроскопические методы. Развитие сверхвысоковакуумной техники привело к разработке и широкому использованию нескольких десятков методов, в которых зондами являются электроны, ионы и электромагнитное излучение; в них сравниваются данные, полученные до адсорбции, после адсорбции и после десорбции. Современный обзор дан в монографии Адамсона [7].

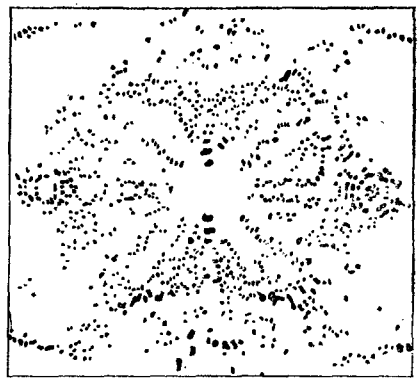


Рис. IX. 1. Эмиссия ионов на чистом вольфраме.

Рассмотрим отдельные примеры применения важнейших методов.

I. ИК-спектроскопия — хорошо разработанный метод исследования состава поверхности, адсорбционных процессов и энергетического состояния адсорбата по сдвигу полос поглощения. Например, значения сдвигов при адсорбции NH_3 на Fe_2O_3 свидетельствует о том, что адсорбируются молекулы аммиака (а не ионы NH_4^+), теряющие в поверхностном слое вращательные степени свободы; полосы NH_4^+ появляются при совместной адсорбции NH_3 и H_2O. Спектры высушенного кремнезема обнаруживает поверхностные OH-группы; при гидратировании поверхности появляются адсорбированные молекулы H_2O.

II. Метод комбинационного рассеяния широко применяют для изучения кинетики торможения молекул адсорбата в поверхностном слое по уширению полос.

III. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) используют для определения подвижности адсорбированных молекул и фазового их состояния. Например, подвижность H_2O на силикагеле резко возрастает вплоть до точки монослойного заполнения. Времена корреляции протонов * увеличиваются от 10^{-11} с (характерные для «твердой» воды — льда) до 10^{-5} с (обычные для жидкой воды).

IV. Дифракция медленных электронов (ДМЭ) с энергиями 1—500 эВ, благодаря низкой проникающей способности (несколько атомных диаметров) дает информацию о структуре поверхности (в отличие от быстрых, детектирующих периодичность в объемной фазе). Сравнение дифрактограмм до и после адсорбции указывает на изменения структуры самого твердого адсорбента в результате адсорбционного акта; они особенно заметны при хемосорбции, когда величины Q_a близки к энергиям химической связи в твердых решетках. Метод позволяет судить о количестве ступеней на монокристаллах до адсорбции.

V. Сканирующая электронная микроскопия. Сфокусированный пучок электронов, отклоняемый магнитным полем, сканируют по поверхности, подобно пучку электронов, пробегающему последовательно строчки на экране телевизионной трубки. Этот весьма эффективный метод дает рельефные изображения выступов и впадин твердой поверхности с разрешающей способностью до 5 нм.

VI. Оже-спектроскопия применяется для изучения состава поверхностного слоя **, обычно совместно с ДМЭ, и позволяет исследовать кинетику процессов адсорбции и десорбции. Например, по изменению оже-спектров, в зависимости от T, можно следить за очисткой поверхности металла от адсорбатов (CO, O_2 и др.).

VII. Автоэлектронная (АЭМ) и автоионная (АИМ) микроскопии приобрели за последние годы большое значение для исследования структуры поверхностей. Принцип методов заключается в создании поля очень высокой напряженности ($>10^9$ В/см) между полированным металлическим острием и флуоресцентным экраном. Такие поля «вырывают» электроны (АЭМ) из атомов, составляющих острие, посылая их радиально к экрану; в методе АИМ на острие подается положительный заряд и приближающаяся молекула газа (обычно He, находящийся в сверхвысоковакуумной камере) ионизируется и посылается на экран. В таком

---

* Время, требуемое для поворота молекулы на один радиан или для перемещения на расстояние собственной длины.

** Электроны с энергией 2—3 кэВ выбивают внутренние электроны. Заполнение вакантного уровня приводит, наряду с рентгеновским излучением к передаче энергии другому электрону в атоме — эффекту Оже. Такие оже-электроны моноэнергетичны и оже-спектры характеризуют состояние атомов.

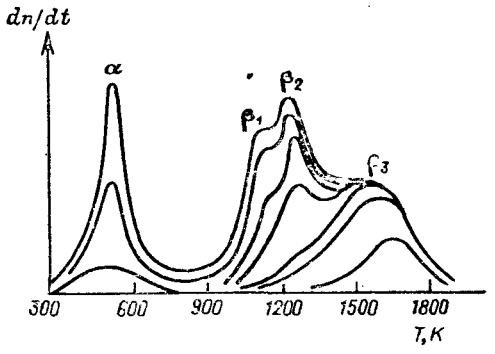


Рис. IX. 2. Спектры флэш-десорбции окиси углерода, хемосорбированной на чистой поверхности (при разных долях адсорбции).

нонтол микропроекторе разрешающая способность составляет десятые доли нм. На рис. IX. 1 темные пятна — отдельные атомы вольфрама, располагающиеся в соответствии с геометрией плоскостей вольфрамового острия.

VIII. Мощным современным методом изучения хемосорбции является флэш-десорбция. Металлическую нить выдерживают в стационарном потоке и затем постепенно нагревают током (или для кристаллов — облучают лазером) и снимают кривые зависимости количества десорбированного газа от температуры (рис. IX. 2). Каждый пик соответствует тому или иному хемосорбционному соединению. Например, для CO на вольфраме α-форма (~500 K) W—CO и 3β-формы (1200—1800 K) соответствуют соединению вольфрама с диссоциированными атомами O и C.

Из графиков можно найти энергию активации E_a^*: $-dn/dt = An^m \exp\left(-E_a^*/RT\right)$ где A — частотный множитель, m — порядок реакции, n — число адсорбированных атомов. Скорость десорбции dn/dt мала при низких T (экспонента), а также при высоких (мало́ n).

Адсорбция растет с увеличением дисперсности, поэтому важнейшим параметром является удельная поверхность s_0 — доступная площадь, приходящаяся на единицу массы. Следует подчеркнуть: это понятие — в известной мере условно и зависит от способа измерения.

Аналогией может служить логическая трудность в определении «длины» участка береговой линии. Очевидно, что она больше прямой, соединяющей две крайних точки и отражает «реальный» путь вдоль изрезанного берега; однако с увеличением масштаба она возрастает, поскольку придется учитывать не только заливы и мысы, но и малые бухты, отдельные камни, песчинки и, наконец, периметры молекул и отдельных атомов, доводя понятие до абсурда. Поэтому условились, что учитывать следует лишь те изгибы, характерная длина которых превышает некий произвольно заданный размер. Так и в оценке удельной поверхности учитывают лишь неоднородности, бóльшие, чем разрешающая способность микроскопа или размер зонда — молекулы адсорбата.

Для хороших адсорбентов s_0 составляет сотни м^2/г.

IX. 2. ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СИЛЫ; ИХ РОЛЬ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Хемосорбция характеризуется силами химической связи, обусловленной перераспределением электронов между атомами адсорбента и адсорбата. Высокие энергии хемосорбции, близкие к энергиям химической связи в объемных фазах *, приводят к двум фундаментальным следствиям:

* Иногда превышающие их, поскольку в адсорбционном акте не требуется затрачивать работу на вывод атомов из решетки в отдельную фазу.

необратимости процесса (увеличение τ, см. раздел VIII.4);

к изменению структуры не только адсорбата, но и адсорбента, если значения адсорбционных сил того же порядка, что и межатомные силы, определяющие структуру.

Типичный пример изменения структуры адсорбата — хемосорбция молекул H_2 на углероде. При приближении молекулы H_2 к паре соседних атомов С связь Н—Н растягивается (или сжимается) до расстояния l между атомами в решетке и в активационный барьер хемосорбции включается работа растяжения связи. Квантово-механические расчеты показывают, что энергия активации в данном примере минимальна (28 кДж/моль) для $l = 0{,}35$ нм. Для графита и алмаза $l = 0{,}14$—$0{,}15$ нм и расчетное значение E_a составляет 180 кДж/моль. Однако на поверхности всегда можно найти пары, отвечающие минимуму E_a ($l = 0{,}35$ нм) (экспериментальным значениям E_a отвечает 0,28 нм). Для адсорбата в данном примере длина ковалентных связей С—С может практически сохраняться, но поверхностное состояние комплекса адсорбент — адсорбат изменится.

Для структуры адсорбционного слоя весьма существенно взаимодействие между молекулами адсорбата. Если в случае физической адсорбции, осуществленной межмолекулярными силами (см. раздел IX.III), оно сводится к латеральной когезии — *притяжению*, то для хемосорбции характерно *отталкивание*. Оно обусловлено, во-первых, локализацией хемосорбции на определенных поверхностных центрах («время жизни» велико при больших E), приводящей к отталкиванию электронных оболочек соседних молекул, если их диаметр больше расстояния между центрами. Во-вторых, большие энергии вызывают поляризацию молекул адсорбата, и индуцированные диполи, ориентированные параллельно, взаимно отталкиваются. Все рассмотренные взаимодействия, создающие комплекс адсорбент — адсорбат, приводят к изменению поверхностного состояния.

Поверхностные состояния характеризуются высотой локализованных вблизи поверхности электронных энергетических уровней*; они связаны с поверхностными центрами, существующими на чистой поверхности (о которых шла речь выше) или возникающими в процессе образования адсорбционных комплексов, однако способы трактовки пока не объединены. В современных теориях адсорбции существует два различных диалектически противоречивых подхода — «метод локальных» и «метод коллективных» взаимодействий [11].

Первый из них соответствует атомистической модели, описывающей адсорбцию в терминах поверхностных центров, т. е. микроскопических локальных взаимодействий. Второй представляет зонную модель, в которой рассматривается макроскопическое взаимодействие твердого тела с адсорбатом через поверхностный слой в терминах поверхностных энергетических состояний, их электронных уровней, изменяющихся с расстоянием от поверхности.

У поверхностных атомов, в отличие от объемных, некоторые электронные орбитали направлены по нормали к поверхности

* В современных квантово-механических моделях поверхностные состояния являются такими решениями, в которых волновая функция экспоненциально убывает в направлении в глубь кристалла [11, с. 144].

(«оборванные связи») и не перекрываются с соседними; уровни электронов этих атомов отличаются от таковых в объеме твердого тела и интерпретировать их можно либо макроскопически как изменение энергетических зон, либо микроскопически как локальный хемосорбционный акт. В настоящее время, с появлением более строгих квантово-механических методов и более совершенных ЭВМ, существует перспектива взаимного перекрытия, приводящего к единству обоих подходов, а именно: описания адсорбции в терминах поверхностных центров, модифицированных существованием зон в твердом теле или на основе модели поверхностных состояний, модифицированных локальными химическими процессами.

Термин поверхностный центр в хемосорбции определяется как один или микроскопическая группа атомов на поверхности, которая в каком-либо смысле химически активна. Наряду с рассмотренными выше атомами, связанными, например, с дефектами, кристаллографическими ступеньками и т. д., это может быть, например, атом с «оборванной связью», катион, нескомпенсированный необходимым числом анионов, кислотный или основной центр *. Кислотные центры Льюиса обладают свободными орбиталями с высокой энергией сродства к электронам, кислотные центры Бренстеда обладают тенденцией отдавать протон. Один вид этих центров может переходить в другой. Так, при взаимодействии с водой $L^+ + H_2O = (L : OH) + H_s^+$ на поверхности, кислотный центр Льюиса L^+ делит электронную пару с OH^-, а остающийся адсорбированный протон H^+ может вступать в химические реакции, представляя собой теперь кислотный центр Бренстеда. Если группа OH^- связана с катионом менее прочно, чем H^+ с решеточным ионом O^{2-}, она становится основным центром Бренстеда и вещество будет проявлять основные свойства. Они связаны с электроотрицательностью металла и кислотность окислов уменьшается в следующем ряду:

$$Al_2O_3 > Fe_2O_3 > TiO_2,\ Cr_2O_3,\ ZnO > ZrO_2 > MgO > Ni_2O_3 > NiO,\ CuO$$

Кислотные и основные центры на ионных кристаллах проявляют большую активность в каталитических реакциях, удаляя из молекулы углеводорода ионы H^+ или вводя ионы H^+, например, в процессах крекинга (расщепления), риформинга (изомеризации и переформирования связей), дегидратации спиртов и др. [11]. Хемосорбция воды на кремнеземе — процесс широко распространенный в природе и в технике (например, в производстве вяжущих веществ и др.) являет пример кислотно-основного связывания на поверхности ионного твердого тела и перемещения поверхностных атомов адсорбента.

На рис. IX.3, *а* представлена модель физически адсорбированной воды; она удерживается водородными связями и десорбируется при $\leqslant 100\,^{\circ}C$; остающаяся вода (рис. IX.3, *б*), хемосорбирована

* В терминах физики полупроводников кислотные центры представляют собой дефекты акцепторного типа, основные — донорного.

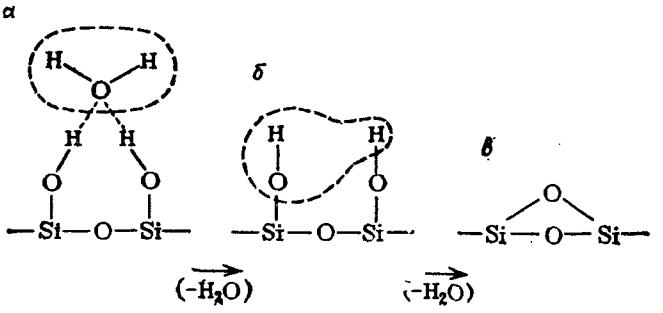
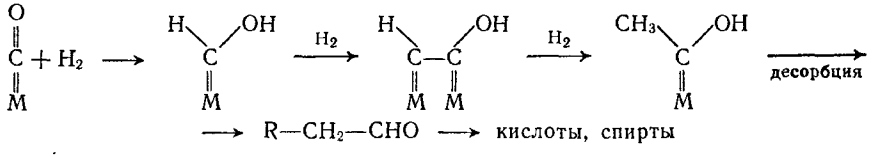


Рис. IX. 3. Адсорбция воды на кремнеземе:
а — физически адсорбированная вода (I); б — химически адсорбированная вода; в — дегидратированный адсорбат.

и десорбируется лишь при 180—400 °С, что свидетельствует о более прочном связывании; при нагревании до температуры, несколько меньшей, чем 500 °С, образуются деформированные силоксановые группы; по-видимому, они поляризованы и сдвинуты в сторону одного из атомов Si, поскольку реадсорбция при $t < 500$ °С идет быстро. При $t > 500$ °С происходит перемещение поверхностных ионов, поверхность становится пассивной (рис. IX. 3, *в*) и реадсорбция идет очень медленно.

Процессы хемосорбции, идущие на активных поверхностных центрах, являются основой промышленного гетерогенного катализа.

Отсылая читателя к монографиям по катализу, ограничимся здесь одним примером. Каталитическая реакция между окисью углерода и водородом, приводящая к получению углеводорода и многих органических соединений (синтез Фишера-Тропша), играет огромную, ни с чем не сравнимую роль для промышленности ряда стран, не имеющих собственной нефти. Исходная смесь газов $CO + H_2$, получаемая путем подземной газификации угля, приводится в контакт с высокодисперсным адсорбентом, обычно кизельгуром или силикагелем, на который нанесена смесь металлов и их окислов практически — Co — TiO_2 — MgO для достижения высокой каталитической активности*. Реакция протекает по следующей схеме



и является основой современной химии метанола, используемого во многих производствах, в частности, для получения кормового белка.

* Значительную, полностью не изученную, роль играют переходные металлы с незаполненными *d*-орбиталями (см. раздел VIII. 3).

IX.3. СИЛЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Физическая адсорбция осуществляется обычными межмолекулярными силами, но с той лишь разницей, что они действуют между молекулами (или атомами), находящимися в разных фазах. В общем виде они учитываются константой a уравнения Ван-дер-Ваальса. Энергия $\Delta U = \int f dr$ изменяется для них с расстоянием по обычной потенциальной кривой. Общее выражение дается потенциалом Леннард-Джонса

$$\Delta U = -Cr^{-6} + Br^{-12} \qquad \text{(IX. 1)}$$

где первый член характеризует энергию притяжения, второй — энергию отталкивания, обусловленного взаимодействием электронных оболочек.

Представления о природе адсорбционных сил следовали, таким образом, за разработкой теории вандерваальсовых сил, которая развивалась, в свою очередь, вслед за теорией строения вещества. Теория Бора привела к представлениям Кизома и Дебая о дипольных составляющих межмолекулярного взаимодействия, квантовая механика — к теории дисперсионной составляющей (Лондон).

Подробное рассмотрение вандерваальсовых сил, действующих между молекулами, не входит в задачи курса. Поэтому мы лишь напомним основные положения, необходимые для понимания тех особенностей их действия, которые возникают в области поверхностного слоя.

Электростатические силы, возникающие между диполями, постоянными и индуцированными, характеризуются двумя основными параметрами — постоянным дипольным моментом μ и поляризуемостью α (способность электронных оболочек к деформации при воздействии электрического поля). Характерным параметром дисперсионных сил является основная (характеристическая) частота дисперсионного спектра колебаний атома ν_0: $h\nu_0 \approx J$, где h — постоянная Планка; J — потенциал ионизации.

Энергия взаимодействия между двумя молекулами в газовой фазе является суммой вкладов отдельных составляющих: ориентационной (U_{or}), индукционной (U_{ind}), дисперсионной (U_{dis}) и энергии отталкивания (U_{rep}). Величину U отсчитывают от нулевого уровня, отвечающего бесконечно большому расстоянию между молекулами:

$$U = U_{or} + U_{ind} + U_{dis} + U_{rep} \qquad \text{(IX. 2)}$$

Теория межмолекулярных сил показывает, что все три компоненты энергии притяжения пропорциональны r^{-6} [см. уравнение (IX. 1)] и для двух одинаковых молекул могут быть выражены следующим образом:

$$U = -\frac{1}{r^6}\left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}h\nu_0\alpha^2\right) + Br^{-12} \qquad \text{(IX. 3)}$$

Отметим, что в отличие от остальных ориентационный эффект является функцией T. Расчеты [1, с. 163], проведенные для раз-

личных газов, показывают, что вклад U_{ind} составляет в большинстве случаев не более 5 % *; U_{or} — велика для сильно полярных молекул (H_2O, CH_2O и др.); U_{dis} — всегда значительна, составляя для этих молекул ~ 20 %, а для слабо полярных молекул достигает 100 %.

При изучении многих явлений, связанных с действием адсорбционных сил между атомами адсорбента и адсорбата, прежде всего бросается в глаза несоответствие радиуса их действия с теоретической зависимостью, выражаемой уравнением (IX.3). Действительно, согласно этому уравнению, энергия уменьшается обратно пропорционально 6-й, а сила $f = -dU/dr$ 7-й степени расстояния. При двукратном увеличении r значение f уменьшалось бы более чем в тысячу раз, т. е. мы бы имели дело с близкодействующими силами. Однако известно, что толщина адсорбционных слоев может достигать сотен нм, а взаимодействие частиц является заметным уже на расстояниях того же порядка (см. гл. XIII). Эти и многие другие факты указывают на дальнодействие адсорбционных сил.

Для понимания природы дальнодействия необходимо учесть, что в отличие от рассмотрения элементарных актов точечного взаимодействия между двумя отдельными молекулами или атомами, в акте адсорбции молекула адсорбата взаимодействует не с одним, а со всеми ближайшими атомами адсорбента, т. е. с некоторым объемом твердой фазы. Качественно можно предсказать, что в результате тройного интегрирования (по объему) степень $^1/_r$ в выражении для U_{dis} должна уменьшиться на 3 порядка. Учет (во втором приближении) взаимодействия молекулы с окружающими молекулами адсорбата еще уменьшает степень $^1/_r$. Дисперсионные силы аддитивны и суммирование дает значительный эффект дальнодействия.

Рассмотрим количественные расчеты взаимодействия для этих случаев в исторической последовательности, а именно: адсорбцию полярных и неполярных молекул на кристаллической ионной решетке. Надо отметить, что все расчеты ограничиваются адсорбцией на ионных кристаллах, поскольку только для них параметры решетки постоянны и известны.

Первый расчет адсорбционных сил был проведен Ильиным ** и подтвержден им экспериментально. Ильин рассматривает взаимодействие *полярной* молекулы, приближающейся к поверхности, с одним ближайшим ионом кристаллической решетки. Изменение энергии системы при сближении молекул с поверхностью от $r = \infty$ до $r = r_0$, где r_0 — ближайшее расстояние между молекулой

---

* При взаимодействии двух молекул в фазе газа. При взаимодействии молекул с твердой поверхностью он может быть значительно большим.

** В работе дается также общая теория изменения энергии системы в процессе адсорбции в зависимости от диэлектрической проницаемости адсорбата. *Ильин Б. В.* Природа адсорбционных сил. М. — Л.: Техтеоретиздат, 1952, с. 71.

и решеткой, равное половине длины молекулы и радиуса иона, может быть выражено как

$$U = -\nu \int_{r_0}^{\infty} f\,dr \qquad (IX.4)$$

где $\nu = \gamma s_0 = s_0/A_0$ — число молекул, адсорбированных 1 г поверхности адсорбента; s_0 — удельная поверхность, см²/г.

Полагая в первом приближении, что $U_{ind} \approx -U_{rep}$, автор пренебрегает суммой этих эффектов в уравнении (IX.2). Для расчета U_{or} можно рассматривать ион в поле диполя. Из электростатики известно, что в этом случае:

$$f = zeX; \qquad X = 2\mu/r^3 \qquad (IX.5)$$

где X — напряженность поля в направлении оси диполя; e — заряд иона.

Из уравнений (IX.4) и (IX.5) следует:

$$U_{or} = -2\mu zev \int_{r_0}^{\infty} dr/r^3 = -ze\mu\nu/r_0^2 \qquad (IX.6)$$

Уравнение (IX.6) показывает, что U_{or} медленно убывает с r_0. Конкретный расчет был проведен Ильиным для адсорбции H_2O на $BaSO_4$ и сопоставлен с экспериментальным значением теплоты смачивания (чистой теплоты адсорбции) микрокристаллов $BaSO_4$ водой. Вычисление при $s = 1{,}6$ м²/г, $A_0 = 1{,}25$ нм дало $U_{or} = 2$ кДж/кг. Значение U_{dis}, вычисленное по уравнению (IX.3), оказалось весьма малым, а именно: —0,012 кДж/кг. Таким образом, суммарный эффект $U = -2{,}01$ кДж/кг. Измеренное значение $Q_x = -2{,}4$ кДж/кг в первом приближении подтверждает теорию. Подобные же расчеты были проведены для молекул спиртов.

В дальнейшем этот метод был обобщен для расчета взаимодействия полярной молекулы со всеми ионами, находящимися на поверхности кристалла; однако результаты более точных расчетов почти не отличаются от расчетов по формуле (IX.6). Физический смысл этого результата связан с тем, что окружающие ионы попеременно притягивают и отталкивают диполь, ориентированный центральным ионом.

Таким образом, теория адсорбционного ион-дипольного взаимодействия в первом приближении подтверждается экспериментально.

Адсорбция *неполярных* молекул на ионных кристаллах определяется, в основном, силами Лондона — Ван-дер-Ваальса. Расчет взаимодействия молекулы адсорбата со всеми атомами адсорбента может быть проведен путем интегрирования по объему твердой фазы, которое дает

$$U_{dis} = -\pi n\beta/6r_0^3 \qquad (IX.7)$$

где r_0 — равновесное расстояние между молекулой адсорбата и поверхностью; $\beta = {}^3/_4 h\nu_0\alpha^2$; n — число атомов в единице объема твердого тела.

И в этом случае (как при адсорбции полярных молекул) энергия (в результате интегрирования по объему твердой фазы) уменьшается пропорционально кубу (а не 6-й степени) расстояния.

В работе Орра* использовано более совершенное выражение для U_{dis}, основанное на квантово-механических приближениях теории Кирквуда — Мюллера

$$\beta = 6mc^2 \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1/\chi_1 + \alpha_2/\chi_2} \qquad (IX.8)$$

где m — масса электрона; c — скорость света; χ — диамагнитная восприимчивость.

В результате суммирования по дискретным ионам решетки (вместо интегрирования) Орр получил следующее выражение

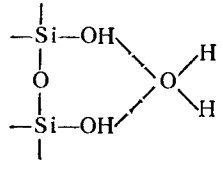
$$U_{dis} = \frac{6mc^2}{d^6}\left[\frac{\alpha_0\alpha_+}{\alpha_0/\chi_0 + \alpha_+/\chi_+}\sum\nolimits_+(r) + \frac{\alpha_0\alpha_-}{\alpha_0/\chi_0 + \alpha_-/\chi_-}\sum\nolimits_-(r)\right] \qquad (IX.9)$$

где индексы +, — и 0 относятся к катиону, аниону и адсорбату; d — постоянная решетки; $\sum(r)$ — сложные выражения для сумм, включающие геометрические параметры.

Орр показал, что вклады становятся исчезающе малыми за пределами 250 ближайших ионов решетки, тогда как для вычисления энергии отталкивания (спадающей пропорционально 12-й степени r) суммирование достаточно провести по 16 ионам.

Вычисленные значения энергии адсорбции оказались близкими к измеренным значениям «чистых теплот» Q_x, но во всех случаях оказываются несколько меньшими. Это различие объясняется неучетом того, что молекулы адсорбата в узких щелях взаимодействуют не с одной, а с двумя соседними твердыми частицами. Все же полученное согласие, подтвержденное в дальнейших работах, можно считать удовлетворительным.

При адсорбции на поверхности силикатного и алюмосиликатного типа значительный вклад в адсорбционное взаимодействие может внести образование *водородной* связи между адсорбатом и адсорбентом, когда один из протонов делится между ионом кислорода воды и анионом твердого тела. Эта связь, предсказанная еще Вернером (считавшим водород координационно-двухвалентным атомом), проявляется, например, при адсорбции H_2O на силикагеле



Исследование «водородной составляющей» адсорбционных сил представляет значительный интерес, поскольку адсорбенты

---

* *Орр В.* — Усп. хим., 1941, т. 10, с. 474—500.

силикатного типа играют огромную роль, как в природных адсорбционных процессах (горные породы, грунты, почвы), так и в многочисленных технических приложениях (например, силикагель, белая сажа, цеолиты) адсорбции и катализа. Сложность строения решетки силикатов не позволяет в настоящее время провести расчеты U, подобные рассмотренным выше, однако для оценки составляющей энергии адсорбции, обусловленной водородной связью, с успехом применяют сравнительный метод, предложенный Киселевым *.

Сущность метода заключается в сравнении значений Q_a, измеренных для двух близких по строению веществ, одно из которых [например, $(C_2H_5)_2O$] образует водородную связь, второе (например, C_4H_{10}) — не образует. Тогда разность значений Q_a дает энергию водородной связи; при этом ΔQ_a для этой пары веществ должна быть близка к нулю при их адсорбции на другом адсорбенте, вообще не образующем водородных связей, например, на угле или графитированной саже. Для силикагеля и многих адсорбентов силикатного типа были найдены значения водородной составляющей энергии адсорбции 25—30 кДж/моль. Это значение можно использовать для расчета поверхностной плотности гидроксильных групп на поверхности силикатов по измерению Q_a, если s_0 известна.

Глава X

ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ

X.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Многочисленные практические применения адсорбции включают: очистку веществ от примесей; извлечение и рекуперацию ** веществ; гетерогенный катализ; фракционирование и анализ многокомпонентных систем (адсорбционная хроматография).

Методы определения количества адсорбированного вещества хорошо изложены в монографиях [7, 9] и могут быть сведены к двум основным группам — весовым и объемным. Первые основываются на взвешивании навески адсорбента в чашечке, соединенной с микровесами, внутри эвакуированной системы. Затем в систему вводят последовательные порции газа и x определяют по увеличению массы к моменту установления равновесия с каждой новой порцией газа. Чувствительность современных адсорбционных весов достигает 10^{-8} г.

---

* *Киселев А. В.* — В кн.: Курс физической химии/Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Химия, 1969, с. 470.

** Возвращение веществ в замкнутый цикл производства.

Однако во многих случаях даже такая высокая чувствительность оказывается недостаточной и тогда применяют объемные методы, где адсорбент приводят в соприкосновение с определенным объемом газа, количество которого известно по измерениям V, P и T на основе газовых законов. Измеряя те же параметры после адсорбции, находят по разности количество адсорбированного газа, выражаемое обычно через объем v ($см^3/г$) поглощенного газа, приведенный к нормальным условиям.

Данные по адсорбции, получаемые при помощи рассмотренных методов, выражают в виде изотерм (изостер, изобар), отвечающих равновесным состояниям.

В элементарном изложении явлений адсорбции часто ограничиваются рассмотрением одного типа изотермы, аналогичного кривой, получаемой для границы раствор — газ (см. рис. VI.4). В позднейших исследованиях было установлено, что этот «классический» тип является не только не единственным, но и не очень распространенным; существует, по меньшей мере, пять основных типов изотерм (см. ниже). Неудивительно, поэтому, что построение единой теории адсорбции — чрезвычайно сложная задача, не решенная до настоящего времени.

Теории адсорбции рассматривают обратимые процессы, исходя из общей трактовки сил молекулярного взаимодействия, охватывая процессы физической адсорбции и обратимые хемосорбционные процессы. В некоторых случаях, при высоких значениях Q_a процессы идут настолько медленно, что изучение равновесных состояний не представляется возможным.

Рассмотрим теории, устанавливающие основные закономерности и позволяющие рассчитать в практических условиях величину x при заданных значениях p и T. Мы не будем останавливаться на эмпирических формулах, позволяющих в некоторых случаях с известным приближением отразить отдельные участки изотермы. К ним относятся, например, *уравнение Фрейндлиха* *: $x = bp^{1/n}$ (b и $n > 1$ — константы), иногда используемое в практике для ориентировочных расчетов.

Мы рассмотрим кратко «классические» теории адсорбции, разработанные в начале XX в., поскольку их основы необходимы для понимания современных представлений.

В 1915 г. Лэнгмюром и Поляни одновременно и независимо были созданы две совершенно различные теории адсорбции газов на твердых телах.

X.2. ТЕОРИЯ ЛЭНГМЮРА

Основы этой теории были рассмотрены на примере границы жидкость — газ (гл. VII). Другой путь базируется на динамической трактовке. Исходное положение теории — адсорбционный слой на границе твердое — газ (как и на границе жидкость — газ) моно-

* Попытки теоретического обоснования см. [7].

молекуляреи. В терминах динамической трактовки исходные положения формулируются следующим образом:

энергия адсорбции всех молекул одинакова;

молекулы, ударяющиеся об адсорбированные молекулы, отражаются без задержки (что эквивалентно концепции монослоя);

взаимодействием между молекулами адсорбата можно пренебречь.

Выразим количество адсорбированного вещества в виде доли адсорбции

$$\theta = \gamma/\gamma_\infty = \Gamma^{(s)}/\Gamma_\infty^{(s)} = x/x_m = v/v_m \qquad (X.1)$$

где x_m, v_m — предельные количества и объем адсорбата в монослое.

Рассмотрим состояние равновесия, в котором часть поверхности уже занята адсорбатом. В этом случае число ударов о свободную поверхность (в единицу времени) уменьшится и будет равно не n, а $n(1-\theta)$. Согласно уравнению (VIII. 15):

$$\gamma = n(1-\theta)\tau \qquad (X.2)$$

Исключая γ посредством уравнения (X. 1) и используя (VIII. 16), находим

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\tau}{\gamma_\infty} n = \tau N/\gamma_\infty \sqrt{2\pi MRT}\cdot p = Kp \qquad (X.3)$$

$$\theta = Kp/(1+Kp) \qquad (X.4)$$

$$K = \tau N/\gamma_\infty \sqrt{2\pi MRT} \qquad (X.5)$$

$$v = v_m \frac{Kp}{1+Kp} \qquad (X.6)$$

Полученное уравнение *Лэнгмюра* вполне идентично выведенному ранее. Величина K, определенная ранее статически через разность стандартных химических потенциалов, выражается теперь через динамический параметр τ [см. VIII. 4)] и может быть использована для нахождения времени адсорбции молекулы на твердой поверхности.

Критическое рассмотрение существующих теорий адсорбции требует прежде всего выбора критериев для их оценки. Таковыми, согласно Брунауэру [9], могут быть следующие 3 критерия:

уравнение должно правильно отражать характер зависимости $x(p)$, полученной из опыта;

вычисленные константы должны иметь правдоподобные значения;

теория должна правильно отражать температурную зависимость адсорбции.

Обратимся к оценке теории Лэнгмюра. По первому критерию проведем линеаризацию функции. Разделив p на обе части уравнения (X. 6), получим:

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{1}{v_m} p \qquad (X.7)$$

Данные опыта показывают, что при малых p действительно наблюдается линейность в координатах $p/v - p$, но с увеличением p прямая пропорциональность нарушается.

Для проверки по второму критерию можно найти константы K и v_m графическим путем из линейного участка кривой $p/v - p$ и сравнить с тем вычисленным значением v_m, которое находят в соответствии с представлением о плотной упаковке монослоя. В этом случае

$$\frac{v_m}{22\,400} N A_0 = s_0 \qquad (X.8)$$

где 22 400 см^3 — объем 1 г-мол.

Определив независимым путем удельную поверхность адсорбента s_0 и площадь A_0, занимаемую молекулой, можно вычислить v_m [см. далее уравнение (X.28)].

Значения v_m, найденные графически, обычно составляют лишь небольшую (от 3 до 30%) долю от значения, отвечающего плотнейшей упаковке. Это расхождение было известно уже Лэнгмюру. Для согласования теории с опытом автор теории ввел представление об «активных» центрах. Он предположил, что адсорбция происходит не на всей свободной поверхности, а лишь на отдельных точках, скорее всего выступах, местах обнажений ненасыщенных связей. Таким образом, Лэнгмюр вводит представление о локализованной сорбции. Однако, и это представление не устраняет всех противоречий. Так, значения v_m, найденные для сходных по химической природе газов, резко различались между собой.

Теория не удовлетворяет и третьему критерию. Значения v_m для одного газа при разных T во многих случаях оказались совершенно различными, например, для CO_2 на угле, что не укладывается в рамки простой теории. Для устранения этого противоречия Лэнгмюру пришлось ввести представление об энергетической неоднородности активных центров. В свете современных взглядов это представление является вполне обоснованным, однако мало плодотворным в рамках теории Лэнгмюра.

Рассмотренный материал показывает, что теория Лэнгмюра недостаточна для описания адсорбции на границе твердое тело — газ (в отличие от границы раствор — газ) и применима лишь в некоторых случаях обратимой хемосорбции ($Q_a \approx 40$ кДж/моль). Тем не менее, рассмотрение этой теории представляет интерес прежде всего потому, что она является необходимой ступенью для понимания всех последующих теорий.

Далее, следует иметь в виду, что одним из критериев правильности любой теории адсорбции является сводимость к классической форме уравнения Лэнгмюра при упрощающем предположении о существовании монослоя. Отметим также, что при очень малых p (при $Kp \ll 1$) уравнение Лэнгмюра предсказывает линейную зависимость v от p

$$v = v_m K p = K' p \qquad (X.9)$$

г. е. сводится к уравнению Генри, которое является, таким образом, еще более грубым (нулевым) приближением.

Наконец, отметим, что теория Лэнгмюра не потеряла практического значения в области расчетов сложных реальных процессов, где адсорбция сопровождается диффузией, конвекцией и другими явлениями.

X. 3. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ПОЛЯНИ

Теория адсорбции Поляни основана на совершенно иных представлениях. Поляни рассматривает нелокализованную физическую адсорбцию, обусловленную вандерваальсовыми силами между адсорбентом и адсорбатом.

Второе исходное положение теории — представление о силовом (потенциальном) поле адсорбента, распространяющемся на значительное расстояние от поверхности. В это поле, напоминающее атмосферу, «падают» молекулы адсорбента; адсорбционный слой — полимолекулярен, плотность этого слоя убывает по нормали от поверхности.

Задача теории — отыскание способа перехода от обычных координат изотермы (x, p) к параметрам поля $\mathscr{E}$ и φ с дальнейшим установлением связи между этими основными параметрами.

Первая часть задачи в общем виде сложна и во многих случаях не имеет определенных решений; однако для весьма важного в практике случая — адсорбции паров, она решается в первом приближении достаточно просто при условии существования адсорбционного слоя в жидком состоянии. Тогда заполненная им часть объема равна на 1 г адсорбента

$$\varphi_i = x \cdot M/d \qquad (X.10)$$

где d — плотность вещества в жидком состоянии *.

Поляни вводит положение об отсутствии экранирования поля в процессе адсорбции; потенциал в данной точке пространства остоянен, наподобие гравитационного потенциала, независимо от того, присутствуют ли молекулы адсорбата между данной точкой твердой поверхностью или же это пространство свободно. Таким образом, Поляни вводит важное понятие адсорбционного отенциала $\mathscr{E}$, представляющего собой изотермическую работу сжатия пара при переводе его от равновесного давления p в объемной фазе вдали от поверхности в область поверхностного слоя с давлением насыщенного пара p_0^{**}:

$$\mathscr{E} = RT \ln (p_0/p) \qquad (X.11)$$

При помощи уравнений (X.10) и (X.11) можно перейти от координат (x, p) к координатам $\mathscr{E}$, φ и получить кривую, названную

* При этом приходится пренебречь возможным изменением плотности жидкости под действием силового поля адсорбента.

** Предполагается, что жидкий адсорбционный слой по свойствам идентичен обычной объемной жидкой фазе.

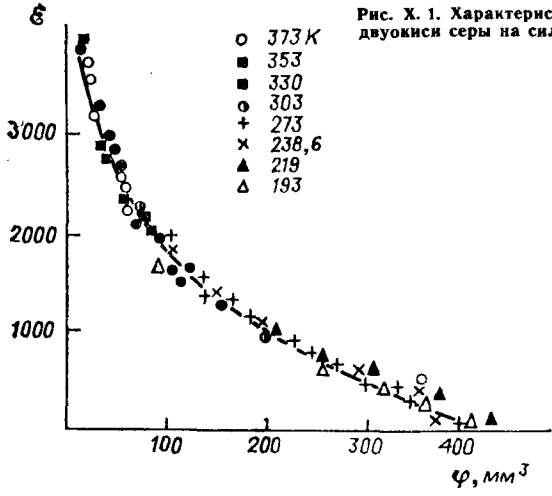


Рис. X. 1. Характеристическая кривая для адсорбции двуокиси серы на силикагеле (Ɛ — в кал).

характеристической (рис. X. 1). Поляни обнаружил, что такие кривые, построенные по экспериментальным данным изотерм, обладают замечательным свойством: они инвариантны по отношению к T, иначе говоря, все семейство изотерм (типа рис. VI. 4) ложится на одну кривую $\mathscr{E} - \varphi$. Это положение Поляни принял в качестве постулата

$$d\mathscr{E}/dT = 0 \qquad (X.12)$$

и, следовательно, $d\varphi/dT = 0$.

Указанное свойство характеристической кривой имеет огромное практическое значение, ибо позволяет по одной экспериментальной изотерме адсорбции построить (через кривую $\mathscr{E} - \varphi$) семейство изотерм для любых заданных значений по схеме:

$$x_1 \longrightarrow \varphi \longrightarrow x_2 \qquad (X.13)$$

$$p_1 \longrightarrow \mathscr{E} \longrightarrow p_2 \qquad (X.14)$$

(с учетом известной зависимости d и p_0 от T).

Таким образом, теория Поляни, хотя и не дает (в изложенной простейшей форме) аналитического выражения для изотермы или функции $\mathscr{E}(\varphi)$, однако позволяет вычислить x для любой заданной T, если известна хотя бы одна изотерма.

Этот результат весьма важен для практических расчетов, тем более, что для сходных газов на одном адсорбенте кривые $\mathscr{E} - \varphi$ оказываются близкими и могут быть во многих случаях совмещены посредством изменения масштаба.

Поиски аналитических выражений для функции $\mathscr{E} - \varphi$, предпринятые в работах Дубинина и его учеников, привели к уравнениям типа

$$v = v_m \exp(-B\mathscr{E}^2)$$
$$v = v_p \exp(-b\mathscr{E}^2) \qquad (X.15)$$

где B и b — константы, v_p — объем пор.

Уравнение хорошо согласуется с опытом для ряда систем.

Рассмотрение силового поля с позиций дисперсионных сил (раздел IV.3) приводит к обратно пропорциональной зависимости потенциала плоской поверхности от куба расстояния.

Проверка теории Поляни по первым двум критериям (см. стр. 138) невозможна (отсутствие уравнения изотермы), третий критерий удовлетворяется хорошо.

Следует отметить, что теория Поляни была построена в то время, когда еще не было ясных представлений о природе адсорбционных сил. Известно, что только лишь ориентационная составляющая зависит от T, тогда как выражения для других составляющих (см. раздел IX.3) температурной зависимости не включают. Поскольку основной составляющей в большинстве случаев является дисперсионная, можно заключить, что современные квантовомеханические представления подтверждают основной постулат инвариантности от T, сформулированный в результате обобщения данных опыта.

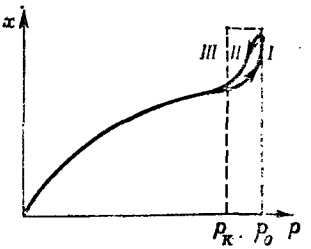
Кривые $\mathscr{E} - \varphi$ (см. рис. X.1) демонстрируют отчетливо выраженное дальнодействие адсорбционных сил. Оно оказывается, однако, настолько значительным, что не укладывается в рамки современных расчетов $U(r)$, получаемых, например, по уравнению (IX.9). Поэтому в современных вариантах теории Поляни трехмерную модель заменяют двумерной, где $\operatorname{grad}\mathscr{E}$ направлен не нормально, а тенгенциально к поверхности. Иначе говоря, объемное поле исключают из рассмотрения, а самую поверхность рассматривают как энергетически неоднородную. В этом случае эквипотенциальные поверхности заменяются эквипотенциальными линиями, лежащими в плоскости самой поверхности, которая изображается подобием топографической карты, где «высоты» соответствуют различным энергетическим уровням. Величина φ в этой модели приобретает смысл площади, заключенной между двумя линиями, умноженной на толщину слоя (который может быть принят к мономолекулярным). Интересно, что при столь глубоком изменении физической картины явления, формальная сторона теории остается неизменной, как и практическое ее применение. В этом варианте постулаты теории о температурной инвариантности и отсутствии экранирования становятся совершенно очевидными.

В целом, теория Поляни, несмотря на свою ограниченность (отсутствие аналитического выражения для изотермы), отнюдь не потеряла практического значения и до настоящего времени остается теорией, пригодной для описания адсорбции на адсорбентах с резкой энергетической неоднородностью, например, на активных углях.

X.4. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Теория капиллярной конденсации не является собственно адсорбционной. Она рассматривает конденсацию пара в порах адсорбента, сопровождающую адсорбцию и осложняющую ее трактовку. Этот процесс имеет большое практическое значение. Измеряемое любым методом x всегда представляет собой суммарную величину,

Рис. X. 2. Изотерма адсорбции, осложненной капиллярной конденсацией.



включающую как адсорбированное количество, так и поглощенное в результате конденсации пара. Конденсация происходит в области давлений, близких к насыщению, и изменяет «классическую» форму изотермы, на которой, при $p \to p_0$ обнаруживается резкий подъем и расцепление кривой на две ветви (рис. X. 2) при некотором значении $p = p_к$.

Теория объясняет этот подъем тем, что в результате предшествующей адсорбции пара на внутренней поверхности тонкой поры образуется жидкий адсорбционный слой, обладающий кривизной. На поверхности вогнутого жидкого мениска пар конденсируется (раздел V.7), при равновесном давлении $p_к < p_0$, тем меньшим, чем меньше радиус кривизны R. Таким образом, прежде всего заполняются наиболее тонкие поры.

В случае цилиндрической поры постепенное заполнение ее жидкостью не изменит формы мениска и будет происходить при $R = \text{const}$, $p_к = \text{const}$.

Казалось бы, что в случае гомопористой системы с цилиндрическими порами изотерма должна выражаться прерывистой линией *III* (рис. X. 2) ($x \to x_\infty$ при $p = p_к = \text{const}$). Однако лучшим приближением к действительности является коническая форма поры. В этом случае очевидно, что по мере заполнения поры R увеличивается и для развития процесса конденсации необходимо последовательное увеличение p, что соответствует сплошным кривым рис. X. 2.

Таким образом, даже для гомопористой системы с капиллярами переменного сечения значения x должны возрастать с увеличением p не скачком, а постепенно. Тем более, это относится к гетеропористым адсорбентам, обычно встречающимся в практике. В данном случае исследование зависимости x от p и, следовательно, от R в области капиллярной конденсации имеет огромное практическое значение, ибо позволяет дать характеристику структуры пор адсорбента, построить интегральную кривую распределения пор по размерам.

Принимая цилиндрическую модель и используя уравнение (V.46) совместно с уравнением $V = xM/d$, где d — плотность жидкости, а V — объем пор, заполненных конденсатом, можно перейти от координат изотермы x и p к координатам V и r. Получаемая кривая распределения (рис. X. 3) показывает в каждой точке суммарный объем пор (на 1 г адсорбента) с радиусом $\leqslant r$. По данным этой кривой может быть построена и дифференциальная кривая распределения $dV/dr = r$, характеризующая вероятность существования пор того или иного размера.

Остается рассмотреть вопрос о петлеобразном характере кривой рис. X. 2. Подобное раздвоение кривых, описывающих прямой и обратный процессы, наблюдается для многих различных по своей природе явлений и носит название г и с т е р е з и с а. Наличие гистерезисной петли обычно свидетельствует о неравновесном характере процесса. Действительно, любому значению p в области петли отвечает не одно, а два значения x; следовательно, одно из них (или оба)

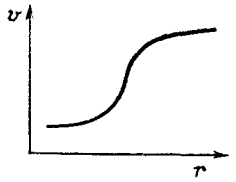


Рис. X. 3. Кривая распределения пор адсорбента по размерам (структурная кривая).

не является равновесным. Восходящая ветвь *I* кривой (отвечающая последовательному возрастанию p и x) в случае капиллярной конденсации всегда проходит ниже нисходящей десорбционной ветви *II*. Явление сорбционного гистерезиса автор *теории Жигмонди* объяснил наличием следов адсорбированного воздуха в порах, препятствующего полному их смачиванию. Устанавливающиеся при этом значения $\cos\theta$ оказываются меньше равновесных, мениск жидкости — менее вогнутым, что приводит к возрастанию $R = r/\cos\theta$, следовательно, к увеличению p при данном значении x. При десорбции воздух со стенок уже вытеснен жидкой пленкой и значения $\cos\theta$, R и p приближаются к равновесию. Это представление подтверждено опытами с весьма тщательной откачкой воздуха, в которых явление гистерезиса сильно уменьшалось.

Наряду с рассмотренным статическим гистерезисом возможен и динамический, связанный с тем, что равновесное значение θ не успевает установиться в процессе движения мениска жидкости при конденсации.

Ограниченность теории капиллярной конденсации как теории адсорбции заключается прежде всего в том, что она относится лишь к малой области изотермы, а именно: к области давлений, близких к p_0. Вместе с тем, она показывает, что рассматривая сорбционный процесс в целом, никогда нельзя забывать о важной роли конденсации пара в тонкопористых телах, к которым относится большинство применяемых на практике адсорбентов и катализаторов.

X. 5. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МНОГОСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ

Теория БЭТ

Ограниченность рассмотренных теорий способствовала дальнейшему развитию теоретических представлений об адсорбции газов и паров. В 20—30-х гг. появились новые теории, но по тем или иным причинам все они оказались недостаточными. Лишь в начале 40-х гг. были созданы две теории, широко используемые и в настоящее время.

Развитие экспериментальной техники позволило исследовать различные по своей природе адсорбенты и получить изотермы адсорбции в широком диапазоне давлений, включая область очень малых значений p ($<0{,}01p_0$).

При этом оказалось, что из 30 изученных адсорбентов, только в двух случаях (уголь, шабазит) изотермы адсорбции имели «классическую» форму, отвечающую уравнению Лэнгмюра. Анализ экспериментального материала позволил выделить 5 основных типов изотерм, изображенных на рис. X. 4, а именно: *I* — кривую лэнгмюровского типа; *II* — S-образную кривую с линейным участком в области средних p, встречающуюся наиболее часто; *III* — кривую без перегибов с монотонным ростом; *IV* и *V* — кривые типов *II*

и *III*, осложненные капиллярной конденсацией. На некоторых изотермах обнаружены также ступенчатые участки. Полученные данные чрезвычайно осложнили задачу теоретической интерпретации экспериментального материала.

Первая удачная попытка количественного описания изотерм различных типов посредством одного уравнения была осуществлена в работах Брунауэра, Эммета и Теллера. Теория БЭТ, названная так по фамилиям трех ее авторов, широко используется в практике для нахождения количества адсорбированного вещества v при заданных значениях p и T, а также для измерения удельной поверхности адсорбентов s_0 [9].

Авторы теории выдвигают следующие исходные положения:

адсорбция многослойна;

первый слой адсорбата образуется в результате действия ваидерваальсовых сил между адсорбатом и адсорбентом, последующие — в результате конденсации наиболее «холодных» молекул пара, обладающих кинетической энергией, меньшей Q_L^*.

Возможно построение последующих слоев при незаконченном первом.

Рассматривая равновесие сорбция — десорбция для каждого слоя такой сложной по структуре адсорбционной пленки и переходя к суммарному объему, адсорбированному на всей поверхности, авторы получили выражение *изотермы адсорбции БЭТ*, более сложное, нежели (X. 6)

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)\,[1 + (c - 1)\,p/p_0]} \qquad \text{(X. 16)}$$

где

$$c = \frac{a_1}{b_1} g \exp\left[(E_a - E_L)/RT\right] \approx \exp\left[(E_a - E_L)/RT\right]^{**} \qquad \text{(X. 17)}$$

(разность $(E_a - E_L)$ — «чистая» теплота адсорбции).

Это уравнение адсорбции, как и уравнение Лэнгмюра, содержит две неизвестные константы, имеющие ясный физический смысл.

---

* Конденсация обусловлена вандерваальсовыми силами, но действующими между одинаковыми молекулами.

** В первом приближении: $b_1/a_1 \approx b_n/a_n = g$; a_n, b_n — константы адсорбции и десорбции для n-го слоя.

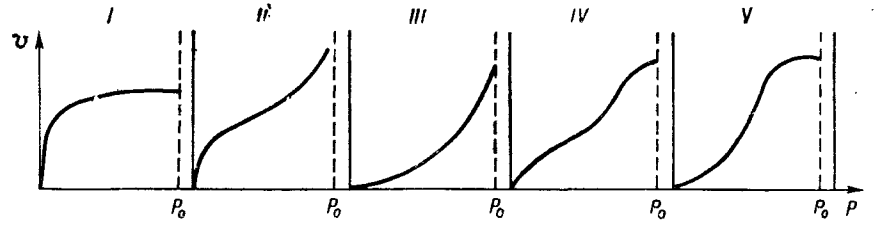


Рис. X. 4. Пять основных типов экспериментальных изотерм адсорбции газов и паров.

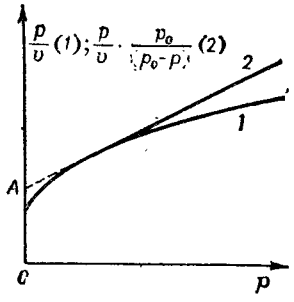


Рис. X. 5. Сопоставление линеаризации изотермы адсорбции NH_3 на CaF_2 по методам Лэнгмюра (*1*) и БЭТ (*2*).

Проверим уравнение БЭТ по выбранным трем критериям. Для этого выразим его в линейной форме:

$$\frac{p}{v} \frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{p_0}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} p \qquad (X.18)$$

Экспериментальные данные, выраженные в координатах $pp_0/v(p_0 - p) - p$, дают прямые для изотерм различных типов. На рис. X.5 представлены данные по адсорбции NH_3 на BaF_2 при 0 °C, выраженные в этих координатах (*2*), а также в приведенных координатах $p/v - p$ (*1*) теории Лэнгмюра (X.7), для тех же значений p и v. Обе зависимости одновременно линейными быть не могут, так как ординаты различаются на переменный множитель.

Из рис. X.5 видно, что уравнение БЭТ хорошо удовлетворяет первому критерию, тогда как кривая $p/v - p$ не имеет линейного хода даже в области невысоких p. Для очень малых p обе кривые стремятся, естественно, к одному пределу $[p_0/(p_0 - p) \to 1]$. Следует отметить, что они при $p \to 0$ несколько отклоняются от линейного хода в связи с энергетической неоднородностью поверхности.

Из угла наклона α и отрезка на оси ординат OA легко вычислить значения констант v_m и c; так

$$c = 1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha}{OA} p_0$$

Для проверки по второму критерию эти константы, найденные графически, следует сопоставить со значениями, вычисленными независимым способом. Из представления о плотном монослое следует, что

$$v_m = 22400 s_0 \beta / N A_0 \qquad (X.19)$$

где β — геометрический фактор, учитывающий способ упаковки молекул; для плотнейшей гексагональной упаковки $\beta \approx 1$.

Экспериментальные (найденные графически) значения v_m хорошо согласуются с вычисленными по уравнению (X.19) для адсорбентов с известной s_0 [1, с. 237]. Сопоставление найденных значений c и вычисленных по уравнению (X.17) на основании измеренных q_x в большинстве случаев также показывает удовлетворительное согласие. Хорошо удовлетворяется и третий критерий, поскольку найденные v_m почти не зависят от T.

Рассмотрим теперь, как описывает теория БЭТ различные типы изотерм (см. рис. X.4). При малых относительных давлениях ($p/p_0 \ll 1$) уравнение (X.16) после деления на p_0 превращается

в уравнение

$$v = \frac{v_m \cdot c/p_0 \cdot p}{1 + c/p_0 \cdot p} \qquad (X.20)$$

полностью совпадающее с уравнением Лэнгмюра, при подстановке $c/p_0 = K$. Это равенство можно получить и прямым путем, исходя из значений c и K [(см. уравнения (X.5) и (X.17)]. Таким образом, частным случаем уравнения БЭТ является уравнение кривой типа *I*.

С дальнейшим ростом p/p_0 числитель в уравнении (X.16) растет, знаменатель также возрастает за счет второй скобки, если $c > 1$, а затем уменьшается за счет первой скобки (при $p/p_0 \approx 1$), что и приводит к S-образной изотерме типа *II*. Если же $c < 1$, то знаменатель с ростом p/p_0 монотонно уменьшается и прогрессирующий рост v дает кривую типа *III*.

Таким образом —

для типа *II*: $c > 1$; $\exp[(E_a - E_L)/RT] > 1$ и $E_a > E_L$
для типа *III*: $c < 1$; $\exp[(E_a - E_L)/RT] < 1$ и $E_a < E_L$

Согласно этим представлениям, кривые типа *III* должны наблюдаться в случае адсорбции сильно полярных адсорбатов (большие E_L), слабо взаимодействующих с адсорбентом (малые E_a). Действительно, адсорбция паров H_2O на угле характеризуется отрицательной «чистой» теплотой ($E_L > E_a$) и изотермой типа *III*, что хорошо подтверждает теорию БЭТ.

Вводя представления о капиллярной конденсации, авторы получают громоздкое и сложное уравнение, описывающее кривые типов *IV* и *V*.

В дальнейшем развитии теории авторы учитывают, что в реальных порах число монослоев не бесконечно, а ограничено неким числом n, и находят сложное выражение, содержащее 3 неизвестные константы: v_m, c и n

$$v = \frac{v_m c x}{1 - x} \cdot \frac{1 - (n+1)\,x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1)\,x - c x^{n+1}} \qquad (X.21)$$

где $x = p/p_0$.

Подставляя в уравнение (X.21) значение $n = 1$, мы вновь получаем уравнение Лэнгмюра, но уже для других условий, а именно: для *монослоя во всем диапазоне значений* p/p_0 и кривая типа *I* соответствует частному случаю уравнения адсорбции БЭТ в предположении наличия монослоя.

Таким образом, теория БЭТ интерпретирует различные типы изотерм на основе единых исходных представлений. Эту теорию широко применяют в настоящее время в практике для нахождения важнейшей характеристики адсорбента — удельной поверхности s_0 по (X.19) из величины v_m, определяемой графически.

Следует отметить, что еще до построения теории авторы пытались найти на изотермах типа *II* точку, отвечающую предельному заполнению монослоя v_m для вычисления s_0. Согласно постулатам теории БЭТ, такой точки существовать не должно, так как

построение последующих слоев начинается при незаконченном первом. Однако авторам для ряда изотерм удалось найти точку, позволяющую вычислить s_0 по уравнению (X. 19). Эта точка, названная автором «точкой B», находится в месте выхода S-образной кривой на линейный участок.

Основанием для выбора служило то, что из значений v_m, отвечающих именно этой точке (и только из них), получались одинаковые значения S_0 для различных веществ на одном адсорбенте. Вторым аргументом в пользу этого выбора служил перегиб кривых q_a при значениях p, соответствующих точке B. В терминах теории БЭТ этот перегиб означает завершение адсорбции первого слоя, идущей с выделением энергии E_a.

Теория адсорбции БЭТ, удовлетворяющая основным критериям, приобрела широкое распространение в научных исследованиях и практических расчетах, поэтому необходимо обратить особое внимание на те ограничения, которые ей свойственны.

I. Теория не учитывает энергетической неоднородности поверхности, принимая, что $E_a = \text{const}$ для всей поверхности. Этим обстоятельством и объясняется отклонение от линейности в координатах БЭТ при очень малых p, ограничивающее пределы применимости теории условием $p > 0{,}05p_0$.

II. В области высоких значений p основная теория (без учета капиллярной конденсации) неприменима при $p/p_0 > 0{,}3$. Таким образом, теория БЭТ пригодна лишь для области $0{,}05 < p/p_0 < 0{,}3$.

III. Основанную на представлениях о конденсации, теорию БЭТ используют только для описания адсорбции паров, поэтому она неприменима к адсорбции газов.

IV. В теории молчаливо предполагается постоянство общей площади для каждого слоя. Между тем, для реальной поры, обладающей кривизной, доступная площадь уменьшается по мере увеличения числа слоев. Попытки авторов устранить этот недостаток, особенно существенный для тонких пор, реального успеха не имели.

V. Теория предполагает постоянство площади, приходящейся на молекулу в поверхностном слое и не учитывает возможных изменений агрегатного состояния поверхностного слоя. Таким образом, теория не включает фазовых переходов (изменяющих A), к рассмотрению которых мы далее обратимся, отметив в заключение, что принципиальные основы теории БЭТ до настоящего времени сохраняют свое значение и она находит большое применение в современных работах и, в частности, для нахождения величины s_0.

Развитие представлений о капиллярной конденсации

Эти представления, развитые главным образом Киселевым*, основаны на строгой термодинамической трактовке явления капиллярной конденсации и позволяют найти значение s_0. Их изучение дает еще один интересный пример конкретного использования общих термодинамических представлений.

---

* *Киселев А. В.* — Усп. хим., 1945, т. 14, с. 367—389.

Рассмотрим конденсацию пара в порах (капиллярах) произвольной формы (в отличие от прежней теории, основанной на уравнении Томсона — Кельвина и применимой строго лишь к цилиндрическим порам). Тонкий слой адсорбата на внутренней поверхности пор автор рассматривает как объемную жидкую фазу α, равновесную с фазой пара β. Применяя к этой системе общее уравнение (V. 9), автор, после ряда преобразований получает обобщенное уравнение капиллярной конденсации, не включающее геометрических параметров, связанных с размером и формой пор *:

$$\frac{ds}{dx} = -\frac{RT \ln (p_0/p)}{\sigma} \qquad \text{(X.22)}$$

Физический смысл его заключается в том, что работа адсорбции $\overline{W}dx$ (где $\overline{W} = RT \ln (p_0/p)$ равна уменьшению поверхностной энергии:

$$\overline{W}\, dx = -\sigma\, ds \qquad \text{(X. 23)}$$

Интегрирование уравнения (X. 22) по всей области капиллярной конденсации: от $s_к$, отвечающей началу конденсации, до s_∞, соответствующей полному заполнению пор, дает

$$s_и - s_\infty = \frac{RT}{\sigma} \int_{x_и}^{x_\infty} \ln \frac{p_0}{p}\, dx \qquad \text{(X. 24)}$$

где $x_к$ — значение x, отвечающее началу гистерезисной петли.

Поскольку для пористых адсорбентов $s_к \gg s_\infty$, то

$$s_и = \frac{RT}{\sigma} \int_{x_к}^{x_\infty} \ln \frac{p_0}{p}\, dx \qquad \text{(X. 25)}$$

Интеграл берут графически по всей области капиллярной конденсации — от начала гистерезисной петли до десорбционной ветви, ближе отвечающей равновесному процессу. Площадь $s_к$ равна площади под кривой в координатах $\ln (p_0/p) - x$ (вычисляемой из экспериментальных значений p, x).

Находимые этим методом величины $s_к$ близки к s_0, поскольку адсорбционный слой в начале конденсации является очень тонким **.

Недостаток теории — неучет изменения свойств жидкости в тонком слое вблизи поверхности твердого тела. Этот недостаток не является, по-видимому, существенным для определения s_0 ибо значения, полученные методом Киселева, практически не отличаются от значений s_0, найденных другими независимыми методами (теория БЭТ и др.).

Поляризационная теория

Согласно представлениям де Бура и Цвиккера (1929 г.), поверхность полярного адсорбента поляризует молекулы неполярного адсорбента в первом адсорбционном слое; возникающие

---

* Для мениска, имеющего форму сферического сегмента, уравнение (X. 22) приводит в качестве частного случая к формуле Томсона — Кельвина.

** В последующих работах автор описывает адсорбцию посредством уравнения $v = k'p + k''p^2 + k'''p^3 + \ldots$. В первом члене правой части, выражающем закон Генри, коэффициент k' характеризует взаимодействие адсорбент — адсорбат. Второй вирнальный коэффициент, k'' отражает взаимодействие адсорбат — адсорбат.

индуцированные диполи в свою очередь индуцируют диполи во втором слое и процесс этот распространяется на последующие слои. Такая модель приводит к выражению

$$\mathscr{E}(x) = \mathscr{E}_0 \exp(-ax) \qquad (X.26)$$

где константа a зависит от поляризуемости α и диаметра молекулы d.

Сочетание с уравнениями (X.12) и (X.15) дает линейную зависимость v от $\lg\lg(p_0/p)$, часто наблюдаемую на опыте *. Современные спектроскопические данные указывают на значительную поляризацию адсорбированных молекул и атомов. Таким образом, можно считать, что адсорбция в первом слое больше определяется поляризационным взаимодействием, чем адсорбционными силами. К сожалению, развитие этой теории задерживается из-за отсутствия в настоящее время строгой общей теории жидкого состояния и в частности, при совместном действии дисперсионных и электрических сил. Но, во всяком случае, поляризационная теория являет интересный и весьма поучительный пример того, как локальное короткодействие, распространяясь в системе, порождает дальнодействующие силы.

Характеристическая изотерма

В области полимолекулярной адсорбции форма изотермы, как показывают многочисленные экспериментальные данные, практически определяется природой адсорбата и не зависит от адсорбента, специфика которого как бы скрыта образовавшейся пленкой толщиной в 1—1,5 статистических монослоя.

Примером могут служить полученные Дубининым с сотр. **, следующие изотермы адсорбции азота (рис. X.6) на чистой саже (кривая *1*) и саже, предварительно покрытой пленкой бензола различной толщины (кривые *2—6*).

Отсутствие влияния адсорбента на форму изотермы приводит к тому, что кривые зависимости $\lg V$ от произвольной функции p/p_0 должны совмещаться при смещении вдоль ординаты. Эти представления хорошо подтверждаются экспериментально (рис. X.7), где представлены значения v/v_m (в логарифмическом масштабе) в функции от $w = \ln p/p_0$ ($w < 0$) для адсорбции N_2 на разных адсорбентах. Все точки практически ложатся на одну кривую, образуя *характеристическую изотерму* [3*]. Подгоночный параметр (для совмещения кривых), v_m пропорциональный s_0 [см. уравнение (X.8)] может быть ориентировочно найден из кривой типа *II* в теории БЭТ. Более точный современный метод (предложенный де Буром с сотр.) — построение так называемых t-кривых.

Принимая, что для некоторой стандартной системы (N_2) значение v_m правильно определяется по уравнению БЭТ и что плотность $d_s = d_v$ можно преобра-

---

* Эта теория в течение многих лет была предана почти полному забвению в результате критики Брунауера, считавшего, что эффект поляризации недостаточно велик. Однако расчеты поверхностного потенциала, выполненные за последние годы, с учетом сил электрического изображения, показали, что при адсорбции органических молекул и благородных газов на металлах, графите, окиси алюминия и др. возникают достаточно высокие $\Delta\varphi$ (до 0,8 В).

** *Сахаров А. И., Дубинин М. М., Березкина Ю. Ф.* Изв. АН СССР, 1963, сер. хим. № 7, с. 1165

[3*] Такая изотерма по существу совпадает с характеристической кривой Поляни с учетом (X.12).

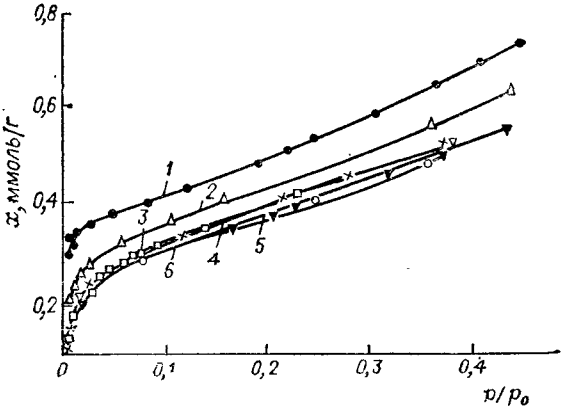


Рис. X. 6. Изотермы адсорбции азота при —195 °С на чистой саже (*1*) и саже, предварительно покрытой пленкой бензола, содержащей 0,6; 1,1; 1,5; 4,5; 6,2 статистических монослоев (кривые *2–6*).

зовать отношение v/v_m в толщины адсорбционного слоя

$$t = v/v_m \cdot t_0 \quad (X.27)$$

(t_0 — толщина монослоя) и построить характеристическую изотерму в функции t от p/p_0 (t-кривую).

Эти данные, полученные авторами из экспериментальных значений v, приведены ниже и используются для построения характеристических изотерм других адсорбатов и нахождения удельной поверхности s_a:

t-кривая для адсорбции азота при 73 К * [7]

p/p_0	t, нм	p/p_0	t, нм	p/p_0	t, нм
0,08	0,351	0,40	0,571	0,72	0,891
0,12	0,383	0,44	0,602	0,76	0,965
0,16	0,410	0,48	0,634	0,80	0,1057
0,20	0,436	0,52	0,666	0,84	0,1189
0,24	0,462	0,56	0,699	0,88	0,1382
0,28	0,488	0,60	0,736		
0,32	0,514	0,64	0,777		
0,36	0,541	0,68	0,826		

Далее измеряемые значения v сопоставляют со значениями t, находимыми из стандартной t-кривой (для N_2); если экспериментальная изотерма ложится на стандартную t-кривую, то зависимость t от v должна быть линейной и наклон

* *Lippens B. C., Linson B. G., de Boer J. H.* — J. Catalysis, 1964, v. 3, p. 32.

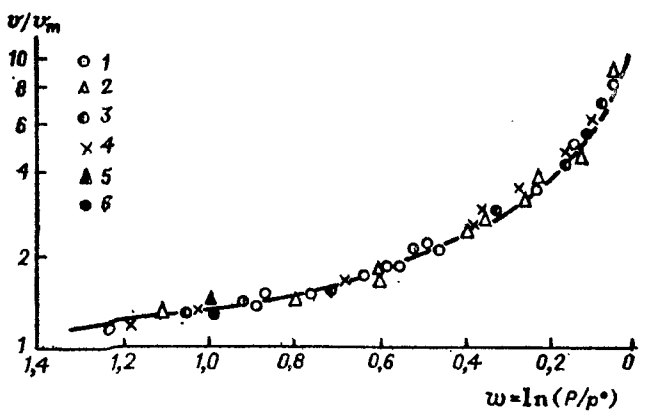


Рис. X. 7. Характеристические изотермы адсорбции азота на различных пористых телах при 78 К:

1 — KCl; *2* — яичный альбумин; *3* — бычий альбумин; *4* — TiO_2; *5* — графитированная сажа (графон); *6* — полиэтилен.

этой прямой дает s_0, поскольку из подстановки v_m [см. (X. 27)] в (X. 19) следует, что

$$s_0 = \text{const} \cdot v/t = 15{,}47v/t \qquad \text{(X. 28)}$$

при выражении v в см³ (н. у.)/г; t — в Å; s_0 — в м²/г.

X.6. СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ И РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ

Исследования Гаркинса и Юра *, проведенные в 40-х гг., показали, что в процессе адсорбции могут происходить изменения агрегатного состояния поверхностного слоя адсорбата [9, с. 730].

Для суждения о состоянии следует установить связь между поверхностным давлением π и молярной площадью $\mathscr{A}$. Для перехода к этим переменным от координат изотермы можно воспользоваться уравнением Гиббса. Концентрация адсорбата в поверхностном слое настолько превышает концентрацию его в газовой фазе, что без заметной ошибки можно приравнять поверхностный избыток Г полному количеству адсорбата на единицу площади; это количество, по физическому смыслу, равно обратной величине молярной площади. Таким образом:

$$\Gamma = x/s_0 \qquad \text{(X. 29)}$$

$$\mathscr{A} = 1/\Gamma = s_0/x \qquad \text{(X. 30)}$$

Согласно уравнению адсорбции Гиббса:

$$-d\sigma = \Gamma\, d\mu = \Gamma RT\, d \ln p = \frac{x}{s_0} RT d \ln p \qquad \text{(X. 31)}$$

Интегрируя от $p = 0$ до p и учитывая, что $\sigma_0 - \sigma = \pi$, получаем:

$$\pi = \frac{RT}{s_0} \int_0^p x d \ln p \qquad \text{(X. 32)}$$

Величину π находят методом графического интегрирования — измерением площади под кривой, построенной по экспериментальной изотерме в координатах $x - \ln p$.

Таким образом, по данным изотермы, при помощи уравнений (X. 29) — (X. 32) можно построить кривую сжатия в координатах $\pi - \mathscr{A}$.

Кривые сжатия, построенные на основе весьма тщательных измерений Гаркинса, оказались совершенно сходными с кривыми, полученными для нерастворимых пленок на поверхности воды. На рис. X. 8, *а* представлены изотермы сжатия в области малых p в процессе адсорбции гептана на Fe_2O_3. Прерывистая линия представляет кривую для идеального газа $\pi\mathscr{A} \approx 40$ (VII. 9). Кривая сжатия при 30 °С совершенно аналогична кривой непрерывного

* *Jura G., Harkins W. D.* — J. Am Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 1941—1964.

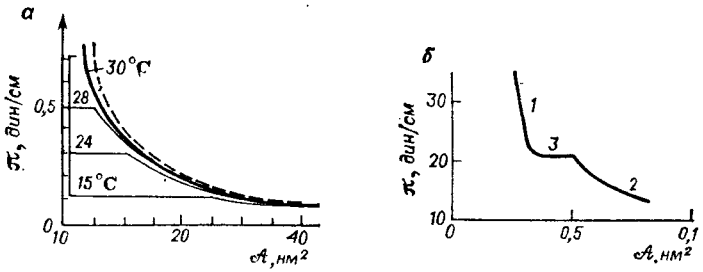


Рис. X. 8. Кривые сжатия поверхиостного слоя на границе твердое тело — газ:
а — область газообразной двумерной пленки; *б* — область сплошной пленки.

состояния газообразно-растянутой пленки. При 28 °С уже обнаруживается горизонтальный участок, аналогичный таковому при переходе от двумерного пара к двумерной жидкости. Увеличение плато с понижением T соответствует уменьшению давления насыщенного двумерного пара.

Аналогия во всех деталях наблюдается и в области высоких давлений. На кривой $\pi - \mathcal{A}$ для системы бутан — Al_2O_3 (рис. X. 8, *б*) отчетливо обнаруживаются три участка, соответствующие конденсированной пленке (*1*), жидко-растянутой (*2*) и области их сосуществования (*3*) (с некоторой размытостью слева, типичной также для пленок). Линейный участок *1* характеризуется заметным наклоном, в отличие от нерастворимых пленок на воде.

Обнаруженная замечательная общность казалось бы совершенно различных систем (монослой нерастворимых молекул на поверхности воды и адсорбат на твердой неоднородной поверхности) обогащает наши представления о природе явления. Можно предполагать, что и на твердой поверхности при малых давлениях молекулы движутся независимо, наподобие двумерного идеального газа, а с ростом p сжимаются в плотный монослой. Такое представление согласуется и с динамической картиной адсорбции в рассмотренных нами работах де Бура.

Уравнения (X. 29) — (X. 32) позволяют, очевидно, провести переход и в обратном направлении — получить уравнение изотермы адсорбции, если известно аналитическое выражение связи между π и $\mathcal{A}$. Из уравнений (X. 29) и (X. 31), учитывая, что $d\sigma = -d\pi$ находим:

$$d \ln p = \frac{\mathcal{A}}{RT} d\pi \qquad \text{(X. 33)}$$

Для уравнения состояния Гаркинс и Юра выбирают уравнение прямой, характеризующей область конденсированной пленки (отрезок *1*, рис. X. 9, *б*):

$$\pi = \beta - \alpha\mathcal{A} \qquad \text{(X. 34)}$$

Коэффициент α — тангенс угла наклона прямой, имеет физический смысл величины, обратной коэффициенту сжимаемости

пленки адсорбата:

$$d\pi = -\alpha d\mathcal{A} \tag{X.35}$$

$$\frac{1}{\alpha} = (-\partial\mathcal{A}/\partial\pi)_T \tag{X.36}$$

Исключая $d\pi$ из (X.35) посредством (X.36) и интегрируя, находим

$$\int d\ln p = -\frac{\alpha}{RT}\int \mathcal{A}\, d\mathcal{A} \tag{X.37}$$

$$\ln p = -\alpha\mathcal{A}^2/2RT + B \tag{X.38}$$

где B — константа интегрирования.

Используя (X.30), получаем

$$\ln p = B - k/x^2 \tag{X.39}$$

где

$$k = \alpha s_0^2/2RT \tag{X.40}$$

Выражение (X.39) представляет собой уравнение *изотермы адсорбции Гаркинса и Юра.* Константа k имеет ясный физический смысл, содержит величины, поддающиеся оценке и позволяет провести проверку теории по всем выбранным нами критериям. Проверка показала, что данные изотерм, выраженные в координатах $\ln p - 1/x^2$, действительно ложатся на прямые в соответствии с уравнением (X.39).

По значению s_0, найденному из независимых измерений и тангенсу угла наклона этих прямых, авторы получили значения $1/\alpha$, хорошо согласующиеся с известными значениями коэффициентов объемной (трехмерной) сжимаемости соответствующих адсорбатов в жидком состоянии. Они оказались постоянными для данного адсорбата на различных адсорбентах, что хорошо подтверждает представления, лежащие в основе теории.

Из известных значений α удельные поверхности s_0 определяются по (X.40) из экспериментальных значений k (тангенса угла наклона прямой $\ln p - 1/x^2$).

Теория Гаркинса и Юра удовлетворяет и третьему критерию — найденные из углов наклона значения k возрастают линейно с $1/T$ в соответствии с уравнением (X.40).

Основное ограничение теории состоит в том, что конденсированная пленка существует лишь в узкой области значений p и применимость теории ограничена пределами $0{,}2 \leqslant p/p_0 < 0{,}4$. Следует учесть еще, что не так просто определить в различных практических случаях начало фазового перехода.

Несмотря на отмеченные недостатки, теория Гаркинса и Юра с успехом применяется как в современных исследовательских работах, так и для практических расчетов.

Сопоставление двух рассмотренных современных теорий адсорбции (БЭТ и ГЮ) особенно интересно тем, что данные опыта — одну и ту же изотерму адсорбции — можно обработать двумя различными независимыми методами, исключив тем самым влияние по-

грешности экспериментальных измерений. Сравнение показывает, что нет ничего общего ни в сущности исходных положений, ни в форме уравнений изотермы и тем не менее экспериментальные данные в большинстве случаев удовлетворяют одновременно обеим теориям — образуют прямые, в координатах как БЭТ, так и Гаркинса и Юра, и значения s_0 вычисленные двумя методами, а также на основе других рассмотренных представлений (см. табл. X.2), оказываются весьма близкими между собой. Это замечательное соответствие не позволяет решить однозначно вопрос о природе адсорбционного процесса — происходит ли рост x за счет увеличения числа слоев или же за счет уплотнения первого слоя? Действительность сложнее и многограннее, чем наши модельные представления о ней, и реальный адсорбционный процесс является, по-видимому, единством противоречивых частных особенностей (как бы плоскостных проекций), относительных истин, положенных в основу различных представлений.

Дальнейшее интенсивное исследование области существования двумерного газа позволило Де Буру в 60-х гг. дать совершенно новую трактовку различных типов изотерм, основанную на представлении о сжимаемом монослое и предложить еще одно уравнение изотермы адсорбции [10]. Теория Де Бура является логическим развитием теории Гаркинса и Юра, основанным на тех же исходных предпосылках. В отличие от этих авторов, Де Бур использует общее уравнение состояния, охватывающее значительно более широкую область. Единство свойств адсорбционных слоев и нерастворимых пленок позволило Де Буру избрать в качестве основы двумерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса, применимый [см. уравнение (VII.10)] к поверхностным пленкам:

$$\left(\pi + \frac{a}{\mathcal{A}}\right)(\mathcal{A} - b) = RT$$

Дифференцирование этого уравнения и подстановка производной $d\pi/d\mathcal{A}$ в уравнение (X.33)

$$d \ln p = \frac{\mathcal{A}\, d\mathcal{A}}{RT} \frac{d\pi}{d\mathcal{A}} \qquad \text{(X.41)}$$

с последующим интегрированием, после ряда преобразований [10] дает уравнение *изотермы адсорбции Хилла — Де Бура*, связывающее количество адсорбированного вещества (выраженное через долю адсорбции θ) с равновесным относительным давлением p/p_0

$$\frac{p}{p_0} = k_2 \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\theta/(1-\theta)\right] \exp\left(-k_1\theta\right) \qquad \text{(X.42)}^*$$

где

$$k_1 = 2a\gamma_\infty/NRT \qquad \text{(X.43)}$$

---

* Уравнение (X.42) было получено ранее Фрумкиным без множителя $\exp[\theta/(1-\theta)]$ близкого к единице при малых θ, и, далее — Хюккелем (без строгого обоснования); см. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.* Адсорбция органических молекул на электродах. М.: Наука, 1968, с. 70.

Уравнение (X. 42) сложнее предыдущих, ибо содержит не две, а три константы, подлежащих определению: v_m (или γ_∞), входящая в θ, k_1 и константу интегрирования k_2. Для выяснения физического смысла k_2 сравним (X. 42) с уравнением (X. 5) Лэнгмюра, записанным через θ

$$Kp = \frac{\theta}{1-\theta}; \quad p = \frac{1}{K}\frac{\theta}{1-\theta} \tag{X. 44}$$

При малых θ экспоненциальные члены в уравнении (X. 42) стремятся к единице и оно превращается в уравнение (X. 44) при условии

$$k_2 = \frac{1}{Kp_0} = \frac{1}{c} \tag{X. 45}$$

где K — константа Лэнгмюра; $c \approx \exp(Q_a/RT)$ (X. 17).

Таким образом, константа k_2 характеризует взаимодействие адсорбат — адсорбент, так же как и K.

Наряду с этими двумя константами v_m и k_2, содержащимися в уравнениях Лэнгмюра и БЭТ, выражение изотермы адсорбции Де Бура включает и третью константу k_1. Она характеризует неучтенное в прежних теориях взаимодействие между молекулами адсорбата (тангенциальную когезию), определяемое константой a уравнения Ван-дер-Ваальса. Учет этого взаимодействия, необходимый для полноценного описания адсорбционного процесса, является, несомненно, достоинством теории Де Бура.

Проверка теории по принятым критериям трудна, так как уравнение не удается выразить в линейной форме с тем, чтобы найти константы графическим способом. Поэтому остается лишь обратный путь — задать разумные значения констант и сравнить вычисленные по уравнению (X. 42) изотермы с экспериментальными.

Приближенная оценка k_2 и k_1 может быть сделана по величинам Q_a и a. Практически значения k_2 лежат между 15 (слабая адсорбция) и 0,1 (сильная), значения k_1 — между 1 (слабая когезия) и 10 (сильная).

Полученные (при различных заданных значениях k_1 и k_2) изотермы показывают увеличение значения θ с ростом p/p_0 тем большее, чем больше k_1 и меньше k_2, однако, не достигающее единицы, а также переход к двумерной жидкой пленке (вертикальные участки при $k_1 \approx 7$). Но эти изотермы не согласуются с видом экспериментальных изотерм $\theta p/p_0$. Де Бур вводит предположение об энергетической неоднородности различных участков поверхности и получает ступенчатые изотермы, часто получаемые опытным путем (сажа и др.). Наконец, предположив, что энергия адсорбции уменьшается по мере заполнения, автор получает кривые, полностью соответствующие пяти основным типам экспериментальных изотерм, изображенных на рис. X. 4. Эти различные типы интерпретируются в теории Де Бура также с единой точки зрения и приобретают ясный физический смысл, однако совершенно иной, чем

в теории БЭТ, поскольку все они получены, исходя из представления о монослое.

Де Бур пишет, что его теория не опровергает концепцию многослойности, но само по себе существование экспериментальных изотерм рассмотренных типов *I*—*V* не может служить однозначным доказательством многослойности или мономолекулярности адсорбционного слоя.

Таким образом, теории адсорбции, еще более усложняясь, не позволяют решить однозначно вопрос о структуре адсорбционного слоя и все более подтверждают представление о диалектическом единстве реального адсорбционного процесса.

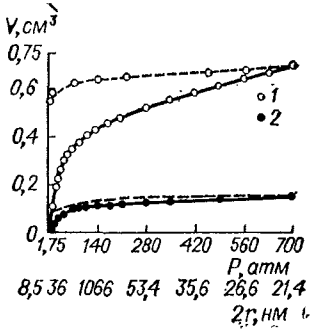
X. 7. АДСОРБЕНТЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В предыдущих разделах рассмотрены теории, устанавливающие зависимость x (или v) от p и T. Знакомство с теорией и практикой адсорбции было бы неполным без основных сведений о свойствах адсорбентов, об их качественных (структура) и количественных (s_0) характеристиках.

Структура пор адсорбента характеризуется кривыми распределения их по размерам; кривые, полученные на основе представлений о капиллярной конденсации, рассмотрены ранее (разделы X. 4 и X. 5).

Другой метод построения структурных кривых распределения, широко применяемый в адсорбционной практике, также основан на модели мениска, имеющего форму сферического сегмента. Заключается он в измерении давления, необходимого для вдавливания несмачивающей жидкости (обычно ртути) в поры адсорбента. В простом по конструкции приборе — порометре — регистрируются дилатометрически объемы V жидкости, последовательно вводимые в поры в процессе непрерывного роста P. В современных устройствах кривые V— P получают при записи на самописце. В равновесных условиях внешнее давление равно капиллярному: $P = 2\sigma/R$ [см. уравнение (V. 34)]. Это уравнение позволяет кривые $V - P$ переводить в координаты $V - r$. Получающиеся кривые распределения имеют форму, изображенную на рис. (X. 6).

Наблюдаемый иногда гистерезис (рис. X. 9) на кривых $V - P$ обычно свидетельствует о наличии «бутылкообразных» пор (рис. X. 10), которые заполняются при значении P, отвечающем радиусу сужения. При сбрасывании давления широкая часть не освобождается, порождая гистерезис. Объем таких пор можно оценить по конечной точке обратного хода кривой; на высокодисперсных адсорбентах — активных углях — он может достигать 80 % от общего объема пор.



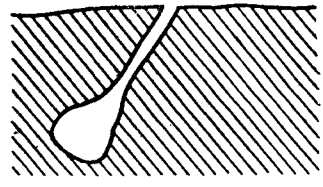


Рис. X. 9. Гистерезис кривых вдавливания ртути при циклическом увеличении (—) и сбрасывании (– – –) давления:
○ — активный уголь; ● — силикагель.

Рис. X. 10. «Бутылкообразная» пора.

Сопоставление данных по распределению пор и по удельной поверхности дает дополнительную характеристику капиллярно-пористого тела. В простейшей модели — система параллельных однородных цилиндрических капилляров

$$r = 2w/s_0 \qquad (X.46)$$

где w — пористость ($см^3/г$). Для других моделей существуют более сложные уравнения связи, представленные в специальной литературе.

Одна из важнейших характеристик адсорбентов — пористость. Объемной пористостью w называют отношение суммарного объема пор к общему объему дисперсной системы. Необходимо подчеркнуть, что понятие пористости, широко используемое для характеристики и классификации адсорбентов, имеет различный смысл в зависимости от применения его к отдельным частицам (зернам) адсорбента или же к образованной этими частицами структуре. Так, непористые (сплошные) частицы даже при плотнейшей их упаковке, образуют пористую структуру — порошковую мембрану, — поры которой являются промежутками между зернами. В зависимости от размера частиц эти структуры могут быть макро- или микропористыми.

Другой тип — пористые адсорбенты — представляют собой либо структуры, состоящие из зерен с внутренней пористостью, либо пространственные сетки, пронизанные сплошными тонкими порами. Для пористых зерен характерно существование структуры двух порядков: макро- (поры между зернами) и микро-структуры (поры внутри зерен). Эти представления (и кажущиеся противоречия) отражены в классификации адсорбентов (табл. X. 1).

К грубодисперсным системам, состоящим из непористых частиц, относятся микрокристаллические зерна окислов и солей (например, TiO_2, $BaSO_4$), а также порошковые системы (мембраны, таблетки), полученные из этих зерен путем прессования или плотной набивки в трубки, колонки и пр.

Важнейшие представители высокодисперсных систем с непористыми частицами — обычная сажа, графитированная сажа, частично перешедшая в графит в результате термической обработки, белая сажа, представляющая собой высокодисперсный

Таблица X.1. **Типы адсорбентов и их характеристики**

Тип частиц	s_0, $см^2/г$	Дисперсность и структура	Представители
Непористые	10^4—10^5	Грубодисперсные (макропористые структуры)	Окислы, соли
	10^6	Высокодисперсные (микропористые структуры)	Графитированная сажа, белая сажа, аэросил
Пористые	10^6—10^7	Корпускулярные	Силикагель, алюмогель
		Губчатые	Активный уголь, пористые стекла
		Кристаллические	Цеолиты

SiO_2, получаемая путем гидролиза $SiCl_4$ или SiF_4 в атмосфере водяного пара. Гидролиз в особых условиях приводит к образованию дыма, состоящего из сферических частиц размером ≈ 10 нм. Этот дым, оседая, образует тончайший порошок, так называемый аэросил. Такие порошки широко используют в качестве адсорбентов, катализаторов, а также наполнителей в полимерных материалах.

Пористые адсорбенты различаются структурой. Корпускулярные структуры образуются путем сращивания частиц. Типичным представителем является силикагель, по составу представляющий собой также SiO_2, но получаемый в иных условиях. При взаимодействии силиката натрия или калия (жидкого стекла) с кислотой в водном растворе образуется студень поликремниевой кислоты. Из этого студня после удаления воды получают пористые зерна сухого силикагеля. Подобным же путем (нейтрализация) получают пористый алюмогель Al_2O_3.

Губчатой структурой (образованной не зернами, а сплошной сеткой твердой фазы) обладает активный уголь — классический объект научных исследований и наиболее давно и широко применяемый в практике адсорбент. Техника активирования описана в специальных монографиях. Угли, изготовляемые в промышленном масштабе, характеризуются весьма высокими величинами s_0. В таких углях каждый третий или второй атом углерода, образующего решетку, может контактировать с адсорбатом.

Весьма интересными адсорбентами губчатого типа являются пористые стекла, также представляющие собой почти чистый кремнезем. Их получают путем удаления щелочных и щелочноземельных компонентов (выщелачивания) из стекол специального состава в водных растворах. Эти стекла, являющиеся пористой сеткой —Si—O-связей, приобретают все большее практическое значение.

Кристаллические пористые адсорбенты характеризуются наличием дальнего порядка в решетке. Типичные представители их — цеолиты — природные алюмосиликатные материалы. В настоящее время их получают в промышленном масштабе синтетическим путем. Структурными элементами цеолитов различных классов являются тетраэдры $(SiO_{4/2})$ и $(AlO_{4/2})^-$, образующие правильные структуры второго порядка (обычно из 24 первичных единиц) с трубчатыми полостями, строго определенного для каждого класса диаметра в интервале 0,4—1,6 нм. В эти длинные полости проникают адсорбирующиеся молекулы, если соотношение размеров молекул и полостей не создает стерических препятствий. Таким образом, цеолиты могут применяться в качестве молекулярных сит, сорбирующих лишь определенные компоненты из газовой смеси.

Для более детального знакомства с адсорбентами читателю необходимо обратиться к специальным монографиям.

Важнейшей количественной характеристикой адсорбента является величина s_0 определяющая, в основном, сорбционную его способность.

Для пористого адсорбента (образца пористого стекла) в табл. X. 2 сопоставлены значения s_0, полученные различными методами из одной изотермы (данные Эммета, см. [9, с. 728]). И здесь наблюдается хорошее, поистине удивительное, согласие четырех, совершенно независимых методов измерения s_0.

Таблица X.2. **Удельная поверхность пористого стекла**

Метод	s_0, м²/г	
	N_2	Ar
Точка *B*	126	116
V_m (теория БЭТ)	121	112
Гаркинс и Юра	126	101
Киселев	134	113

Более строгий критерий правильности теорий адсорбции — постоянство отношений s_0 для двух адсорбентов; они рассчитаны из экспериментальных изотерм, полученных для различных адсорбатов разными авторами. В табл. X. 3 представлены данные для нескольких пар адсорбентов, вычисленные пятью независимыми методами.

Данные показывают, что отношения $s_0^{\mathrm{I}}/s_0^{\mathrm{II}}$ найденные из изотерм различных адсорбатов и рассчитанные различным способом, весьма близки между собой. Таким образом, можно считать что современные теории правильно и в основном количественно описывают процессы адсорбции, позволяя получать достоверные данные о количестве вещества, адсорбирующегося при данных значениях p и T, а также об удельной поверхности s_0.

Таблица X.3. **Отношение удельных поверхностей ряда адсорбентов, определенных по изотермам адсорбции**

Газ	T, К	Отношение $s_0^{\mathrm{I}}/s_0^{\mathrm{II}}$				
		БЭТ	ГЮ	потенциальная теория	поляризационная теория	характеристическая изотерма
		$s_0^{TiO_2}/s_0^{KCl}$				
O_2	78	5,2	8,8	8,1	6,7	8,1
N_2	78	6,4	6,8	7,9	6,7	7,1
		$s_0^{SiO_2}/s_0^{\text{графитированная сажа}}$				
CO	78	3,0	3,1	2,9	2,7	3,0
N_2	78	2,9	3,2	2,6	2,8	3,0
C_2H_5Cl	195	2,7	2,4	3,2	2,5	2,4
		$s_0^{\text{яичн. альбумин}}/s_0^{KCl}$				
O_2	90	4,0	5,2	5,5	5,3	5,2
Ar	90	4,0	7,0	5,7	5,6	6,7
N_2	78	5,3	5,6	5,7	4,4	5,4

В заключение следует сказать несколько слов о представлениях, развиваемых Дубининым и его учениками*. Согласно этим представлениям, понятие удельной поверхности с ростом дисперсности «вырождается» и не применимо к высокодисперсным адсорбентам, например, углям, где половина атомов С свободно контактирует с адсорбатом. Понятие границы раздела фаз (без которого не имеет смысла s_0) исчезает (см. гл. I) в таких системах, н их с большим основанием можно трактовать как гомогенные. В этом случае адсорбент можно рассматривать как один из компонентов, изменяющих, в процессе адсорбционного взаимодействия, свой химический потенциал μ_a.

Эта концепция вырождения поверхиости хорошо согласуется с возможностью гомогенной трактовки дисперсных систем, рассмотренной при обсуждении правила фаз (V. 8).

Действительно, термодинамическое описание поверхностного слоя (см. раздел V. 1) для системы конденсированная фаза (адсорбент — адсорбат) — пар приводит к уравнению

$$n_a\, d\Phi = n_1\, d\mu_1 \qquad \text{(X. 47)}$$

где индекс a относится к адсорбенту; 1 — к адсорбату; Φ — экспериментальио определяемая величина:

$$\Phi = \frac{\pi s}{n_a} - \left(\mu_a - \mu_a^\circ\right) = \int_0^p \frac{n_1}{n_a} RT\, d\ln p \qquad \text{(X. 48)}$$

Для инертных адсорбентов

$$\mu_a = \mu_a^\circ; \qquad \Phi = \pi s/n_a \qquad \text{(X. 49)}$$

и из (X. 47) следует: $d\pi = \Gamma d\mu_1$, т. е. уравнение Гиббса. Для (микро)пористых активных адсорбентов $s = 0$; $d\Phi = -d\mu_a$ и $n_a d\mu_a + n_1 d\mu_1 = 0$, т. е. уравнение Гиббса — Дюгема для гомогенной системы, где адсорбент фигурирует в качестве одного из компонентов.

В соответствии с этим Дубинин вводит следующую классификацию адсорбентов по пористости:

м и к р о п о р ы — $r < 0{,}6$—$0{,}7$ нм** — для которых характерно объемное заполнение адсорбционного пространства, охватывающего перекрытие силовых полей; описание адсорбции не связано с физическим образом границы раздела фаз и система по свойствам приближается к однофазной;

с у п е р м и к р о п о р ы — $0{,}6$—$0{,}7 < r < 1{,}5$—$1{,}6$ нм; переходная область;

м е з о п о р ы — $1{,}5$—$1{,}6 < r < 100$—200 нм; образование последовательных адсорбционных слоев на поверхности, завершающееся заполнением пор посредством капиллярной конденсации;

---

* *Беринг Б. П., Майерс А. Л., Серпинский В. В.* — ДАН СССР, 1970, т. 193, с. 119—122.

** Эквивалентный раднус, равный удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру.

макропоры — $r > 100$—200 нм не могут быть заполнены по механизму капиллярной конденсации.

Эта классификация, основанная на механизме взаимодействия и позволяющая судить о нем на основании измерения s_0 или r имеет большое практическое значение.

Глава XI

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО—ЖИДКОСТЬ (АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ)

XI. 1. АДСОРБЦИЯ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ. ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ. КЛАССИФИКАЦИЯ ЯВЛЕНИЙ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Свойства всех систем изменяются вблизи поверхности раздела фаз (гл. V). Особенно существенны изменения свойств слоев жидкостей, находящихся вблизи твердой поверхности, порождаемые межфазным взаимодействием и приводящие к адсорбции чистых жидкостей, называемой автоадсорбцией.

Адсорбция представляет собой изменение концентрации, т. е. числа молей жидкости (в единице объема) в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой. Следовательно, адсорбция может привести к изменению плотности жидкости.

Несмотря на малую сжимаемость жидкостей, изменение плотности (чаще всего — увеличение) иногда достигает десятков процентов и распространяется на расстояние нескольких (3—5) молекулярных диаметров *. Могут изменяться и другие свойства жидкостей — вязкость, удельная и молярная энтальпия, энтропия, температура замерзания и др. *В граничных слоях структура жидкостей изменяется по сравнению с объемной и тем сильнее, чем полярнее жидкость.*

Исследование этих граничных слоев жидкости проводилось особенно интенсивно и плодотворно в последние годы отечественными и зарубежными школами в связи с общетеоретическим значением для всех основных разделов коллоидной науки, а также многочисленными практическими приложениями (смачивание, флотация, капиллярные явления, фильтрация в капиллярно-пористых телах, стабилизация и разрушение дисперсных систем и т. д.).

В разделе VII. 5 отмечалось, что многослойные адсорбционные смачивающие пленки на твердой поверхности в известной мере сходны с граничными жидкими слоями, несмотря на то, что внешней границей пленок является фаза пара, тогда как граничные слои переходят по мере удаления от твердой подложки в объемную жидкость. Для исследования граничных слоев применяются равновес-

* *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* — Surface and Membrane Science, 1981, v. 14, p. 69—130.

ные и неравновесные методы. К первым относятся измерения: плотности (пикнометрия); теплового расширения жидкостей в пористых телах; оптической анизотропии граничных слоев; сил взаимодействия при равновесном сближении твердых тел с перекрытием граничных слоев. Вторые связаны с измерениями вязкости, скорости течения и диффузии в граничных слоях. Большие достижения в разработке и использовании всех этих методов принадлежат Дерягину, Чураеву и сотр.

Для полярных жидкостей «...разнообразие полученных экспериментальных результатов привело к тому, что в настоящее время нет единого мнения относительно не только толщины, но и значимости граничных слоев в физической химии поверхностных явлений».* Это связано прежде всего с тем, что разные методы имеют различную чувствительность и выявляют лишь доступную данному методу часть граничного слоя, а также соизмеримостью основной его части (0,5—5 нм) высотам выступов и впадин твердой поверхности (см. раздел IX. 1). Тем не менее, оценки толщин граничных слоев согласуются с толщинами адсорбционных жидких пленок (см. раздел VII. 5).

Особое значение имеют граничные слои в пористых телах, содержащих жидкость. При утоньшении пор может наступить полное перекрытие граничных слоев, при котором поровая жидкость ни в одной точке не идентична по свойствам равновесной объемной фазе воды. В этом случае существенно изменяются закономерности массопереноса при фильтрации жидкости, используемые в технологических расчетах. Эти новые закономерности в настоящее время полностью не изучены, но весьма полезными для их изучения являются эксперименты на модельных системах — тянутых кварцевых капиллярах, где для внутренней поверхности высота неровностей (по данным электронной микроскопии) не превышает 0,3—0,5 нм. В этих опытах установлено, что при использовании капилляров со свежетянутой молекулярногладкой поверхностью вся жидкость (вода) участвует в течении и гидродинамически неподвижные слои не обнаруживаются **. Исследование вязкости (вероятно, отличной от вязкости объемной воды) подвижных граничных слоев позволит в будущем построить основы для технологических расчетов массопереноса.

Жидкая фаза состоит из одного (чистая жидкость) или нескольких (раствор) компонентов. Естественно, поэтому, начать рассмотрение с а в т о а д с о р б ц и и, тем более, что для *растворов* ведущую роль обычно играет адсорбция компонента, находящаяся в избытке (растворителя). Изучение автоадсорбции позволяет установить общие теоретические закономерности, тогда как на практике мы большей частью имеем дело с растворами. Вопросы адсорбции из растворов имеют огромное практическое значение, главным образом,

---

* См. сноску на предыдущей стр.

** *Сергеева И. Н., Соболев В. Д., Чураев Н. В.* — Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 5, с. 1918—1923.

в связи с задачей очистки жидкостей. Адсорбция, применяемая в течение многих веков, остается и в настоящее время, в эпоху небывалого технического прогресса, основным методом извлечения примесей и очистки жидкостей. В связи с нарастающей потребностью удаления промышленных сбросов и регенерации природных вод исследования адсорбции из растворов приобретают особое значение. Происходит непрерывное увеличение как числа объектов, подлежащих очистке, так и твердых адсорбентов, используемых для адсорбции. Поэтому лишь в самых общих чертах можно познакомиться с огромным материалом, накопленным в этой области.

Явления адсорбции из растворов классифицируются прежде всего по адсорбату. Так, различают адсорбцию нейтральных молекул (неэлектролитов), и адсорбцию ионов (электролитов). Взаимодействие частиц с большой поверхностью твердой фазы принято в настоящее время рассматривать как адгезию (гл. XIII, XVIII).

XI.2. АДСОРБЦИЯ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ (МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ)

Адсорбция из растворов — процесс более сложный, чем адсорбция газов, прежде всего потому, что наряду с силовым полем твердой фазы необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия в жидкой фазе, которые во многих случаях становятся доминирующими. Дальнейшее усложнение связано с тем, что из жидкой фазы адсорбируются, по меньшей мере, два компонента — растворитель и растворенное вещество (одно или несколько) — и конкуренция между ними за места в поверхностном слое может привести к тому, что поверхностные избытки компонентов x_i окажутся различными по знаку. Если большинство мест занято молекулами растворенного вещества, происходит вытеснение растворителя из поверхностного слоя ($x_2 > 0$, $x_1 < 0$), чего не наблюдается, как правило, при адсорбции газов. Избытки определяют экспериментально по изменению концентрации компонента в растворе в процессе адсорбции.

Общих уравнений изотермы адсорбции из растворов, описывающих рассмотренные типы экспериментальных кривых, пока не существует. Для восходящей ветви кривых типа *I* (наиболее распространенного) часто и небезуспешно применяют эмпирические формулы, например, уравнение Фрейндлиха (стр. 137), позволяющее в первом приближении определять x_2 при заданных значениях N_2 или c_2. Существуют также попытки распространения теории БЭТ на адсорбцию из растворов. Однако закономерности процессов адсорбции на границе твердое тело — раствор ближе, по существу, к границе раствор — газ, нежели к границе твердое тело — газ, поскольку взаимодействия между молекулами в жидкой фазе имеют, по-видимому, решающее значение. Поэтому поиски общих закономерностей должны основываться на теории жидкого состояния, до настоящего времени полностью не разработанной.

Не имея возможности в настоящей главе рассмотреть огромный экспериментальный материал по адсорбции из растворов, а также ряд эмпирических зависимостей x_2 от различных параметров, остановимся лишь на двух закономерностях общего характера.

Первая закономерность связана с применимостью *правила Траубе* (VI.6) к процессу адсорбции из растворов. Использование уравнения Лэнгмюра, допустимое для начальных участков изотерм, показывает во многих случаях адсорбции на твердых телах увеличение K в 3—3,5 раза при удлинении цепи на одно звено. Адсорбционная способность возрастает в гомологическом ряду и конкурентная адсорбция идет в пользу адсорбата с бóльшей молекулярной массой. Так, во многих ферментативных процессах (например, при расщеплении пептонов пепсином) продукты распада оказываются менее поверхностно-активными, чем исходные вещества и уступают в поверхностном слое все новым и новым макромолекулам субстрата на поверхности фермента.

Для высокодисперсных тонкопористых адсорбентов, как и при адсорбции газов, наблюдается о б р а щ е н и е *правила Траубе* — уменьшение адсорбции с ростом длины молекулы адсорбата выше определенного критического значения, в силу стерических препятствий. Наряду с этим во многих случаях происходит, как было показано Киселевым, объемное заполнение всех пор молекулами адсорбата и с ростом размеров молекулы значения x (моль/г) уменьшаются.

Вторая закономерность, связанная с полярностью, определяет структуру поверхностного слоя, а также условия выбора того или иного адсорбента в конкретных случаях и имеет, поэтому, большое значение для практики. Она формулируется обычно, как *правило уравнивания полярностей Ребиндера* [12], гласящее, что *процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.*

Действительно, если дисперсная фаза и дисперсионная среда (состоящая, в основном, из молекул растворителя) резко различаются по полярностям, взаимодействие между ними незначительно, а поверхностная энергия — велика, что создает благоприятные условия для адсорбции именно растворенного вещества (а не растворителя). Чем больше свободная поверхностная энергия (пропорциональная разности полярностей) на межфазной границе, тем больше вероятность снижения ее за счет адсорбции растворенного вещества, обладающего обычно промежуточной полярностью (ПАВ). Необходимо, таким образом, создать условия для проявления поверхностной активности и, следовательно, преимущественной адсорбции второго компонента. Например, для адсорбции бензойной кислоты из водного раствора следует применять неполярный адсорбент — уголь, для адсорбции ее из раствора в бензоле — полярный адсорбент, например, силикагель. Если применить силикагель для водного раствора, произойдет адсорбция полярных молекул воды и условия для адсорбции молекул кислоты окажутся неблагоприятными.

Тенденция системы к уменьшению σ (обусловленной разностью полярностей двух фаз), определяет ориентацию молекул растворенного вещества (обычно ПАВ) в поверхностном слое. Так, в рассмотренных примерах, в первом случае молекула кислоты ориентируется полярной группой к воде и неполярная поверхность твердой фазы, обращенная к воде, в результате адсорбции становится более полярной. Разность полярностей уменьшается в самопроизвольном процессе адсорбции и ориентации.

Точно так же, во втором случае (неводный раствор) разность полярностей фаз уменьшается вследствие обратной ориентации молекул ПАВ, обращенных полярными группами к полярному адсорбенту (дипольное взаимодействие).

Указанные примеры являются, конечно, простейшими схемами, поясняющими сущность адсорбции из растворов при помощи наиболее простой модели — монослоя. Для выяснения действительной структуры поверхностного слоя необходим более детальный анализ — сопоставление количества адсорбированного вещества a с числом молекул в плотном монослое или с величиной s_0.

Явление адсорбции из растворов широко используют для разделения многокомпонентных систем. Этот метод анализа и разделения, называемый хроматографией, был разработан русским ученым Цветом в начале XX в. Пропуская раствор хлорофилла через колонку с адсорбентом (окисью алюминия), Цвет установил, что различные компоненты сложного раствора адсорбируются на разных уровнях высоты колонки. После нескольких циклов промывания растворителем в колонке обнаруживаются расположенные одна над другой резко очерченные (по-разному окрашенные) зоны, располагающиеся сверху вниз в порядке уменьшения адсорбционной способности. Разрезая колонку по зонам (в том случае, если они окрашены *) и затем десорбируя, можно препаративно разделить компоненты.

Наряду с адсорбционной, существуют и другие виды хроматографии: ионообменная, распределительная, осадочная. Основные способы анализа — фронтальный, элюентный и вытеснительный — рассматриваются в специальных курсах.

XI. 3. АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ионы в растворе являются носителями электрического заряда, поэтому адсорбция ионов (переход из объемной фазы в поверхностный слой) сопровождается перераспределением зарядов и возникновением электрического поля в области поверхностного слоя. Например, переход катионов из объемной жидкой фазы на границу с твердой приводит к тому, что последняя заряжается положительно, жидкая — отрицательно, и в поверхностном слое возникает

* Если компоненты не окрашены, можно «проявить» зоны посредством специфической цветной реакции или, если вещества обладают люминесцентными свойствами, освещая колонку светом с соответствующей спектральной характеристикой.

двойной электрический слой (ДЭС) зарядов, подобный конденсатору с двумя заряженными обкладками. ДЭС возникает при любом направлении перехода ионов одного знака. Поскольку адсорбция ионов неразрывно связана с образованием ДЭС, необходимо вначале познакомиться более детально с происхождением двойного электрического слоя и его свойствами.

Возникновение двойного электрического слоя

При термодинамическом рассмотрении процессов переноса заряженных частиц, необходимо ввести в фундаментальные уравнения еще один член, выражающий электрическую компоненту энергии. Этот член равен произведению заряда q на потенциал φ, имеющему размерность энергии. Для молярной энергии Гиббса он равен $z_i\mathcal{F}\varphi$, где z_i — заряд иона (включая знак); $\mathcal{F}$ — число Фарадея. Условия равновесия выражаются в этом случае (при постоянных P и T) равенством не химических, а электрохимических потенциалов в двух соприкасающихся фазах 1 и 2, $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i\mathcal{F}\varphi$ *

$$\bar{\mu}_i^1 = \bar{\mu}_i^2 \qquad \text{(XI. 1)}$$

В начальный момент, при контакте двух фаз — твердой и жидкой — химические потенциалы компонентов, общих для обеих фаз (например, Zn^{2+} для границы Zn|раствор Zn^{2+}, или I для границы AgI (раствор KI), как правило, не одинаковы. Поэтому, при контакте фаз происходит переход ионов i-го вида из фазы с бо́льшим значением μ_i в фазу с меньшим. Этот процесс приводит к возникновению межфазного скачка потенциала $\Delta\varphi = \varphi^2 - \varphi^1$, препятствующего дальнейшему переходу ионов. В результате установится равновесие, которому отвечает равновесный скачок потенциала, равный, согласно (XI. 1)

$$\Delta\varphi = -\Delta\mu_i/z_i\mathcal{F} \qquad \text{(XI. 2)}$$

где $\Delta\mu_i = \mu_i^2 - \mu_i^1$; для границы ТЖ принято: $\Delta\mu_i = \mu_i^т - \mu_i^ж$; $\Delta\varphi = \varphi^т - \varphi^ж$.

Таким образом, в состоянии равновесия фазы заряжаются разноименно и возникает двойной электрический слой. Это явление оказывается общим для металлов, полупроводников и диэлектриков [13].

Электрохимический процесс образования ДЭС является адсорбционным, поскольку концентрация ионов при этом изменяется. В зависимости от высоты уровней μ_i в фазах можно выделить два конкретных процесса перехода ионов: из раствора в поверхностный слой на границу с твердой фазой — адсорбция, и из твердой фазы в жидкую — поверхностная диссоциация**; по-

* Следует отметить, что фактически разделить $\bar{\mu}_i$ на химическую (μ_i) и электрическую ($z_i\mathcal{F}\varphi$) компоненты невозможно.

** Этим термином мы обозначаем здесь отделение иона от твердой фазы с переходом в раствор, независимо от того, состоит ли решетка из ионов или из ионогенных групп, образующих ионы при взаимодействии с растворителем.

следняя может сопровождаться адсорбцией растворителя, взаимодействующего с ионогенными группами твердой фазы (сольватация). В результате взаимодействия вещество твердой фазы образует свободные ионы, способные переходить в раствор.

Отметим, что ДЭС образуется практически всегда, так как вероятность начального равенства значений μ_i всех общих компонентов в двух фазах в момент их контакта ничтожно мала. Во всех случаях возникновение ДЭС — явление адсорбционное, поскольку в области ДЭС равновесные концентрации ионов отличаются от таковых в объеме раствора, и возникают поверхностные избытки заряженных компонентов ($\Gamma_i \neq 0$).

Рассмотрим эти процессы на конкретных примерах. Представим себе образование золя AgI при сливании растворов $AgNO_3$ и KI по реакции $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$. В зависимости от условий (концентрации компонентов, температуры, скорости сливания и другие) образуются микрокристаллики AgI большей или меньшей дисперсности.

После окончания реакции в растворе присутствуют ионы Ag^+ и I^-; их концентрации связаны произведением растворимости (для AgI $L = 10^{-16}$). Если исходные компоненты (как обычно бывает на практике) были взяты не в строго стехиометрических соотношениях, то один из этих ионов может оказаться в растворе в избытке (например, при $c_{Ag^+} = 10^{-3}$ н.; $c_{I^-} = 10^{-13}$ н.). По достижении условия

$$\mu^{ж}_{Ag^+} = \mu^{0\,ж}_{Ag^+} + RT \ln a^{ж}_{Ag^+} > \mu^{т}_{Ag^+} \qquad (XI.3)$$

ионы Ag^+ начиут переходить из раствора в твердую фазу и занимать вакаитные места, достраивая кристаллическую решетку, до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие $\bar{\mu}^{ж}_{Ag^+} = \bar{\mu}^{т}_{Ag^+}$. При этом твердая фаза приобретает положительный заряд, жидкая — отрицательный. Избыточные анионы в растворе (в данном примере — NO_3^-), оставшиеся без «партнеров», «подтянутся» к адсорбированным ионам Ag^+, вследствие кулоновского взаимодействия. Таким образом, на границе раздела фаз образуется ДЭС, подобный конденсатору. По аналогии с конденсатором вводится понятие внутренней обкладки — находящейся в поверхностном слое со стороны твердой фазы, и внешней обкладки — со стороны жидкой. Ионы, составляющие внешнюю обкладку называются противоионами. Ионы, образующие внутреннюю обкладку и вызывающие возникновение межфазиого потенциала (в данном примере, Ag^+) называются потенциалопределяющими (ПИ). Они достраивают кристаллическую решетку в том случае, если входят в ее состав (Ag^+, I^-) или являются изоморфными (Cl^-, Br^-, CNS^-). Адсорбцию этих ионов сле-

дует рассматривать как хемосорбцию*, тогда как адсорбция противоионов внешней обкладки имеет электростатический характер.

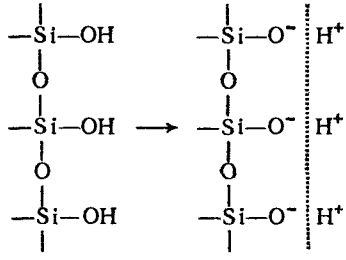
Очевидно, что все сказанное может быть отнесено и к ионам I^-. Действительно, при условии

$$\mu^{ж}_{I^-} = \mu^{0\,ж}_{I^-} + RT \ln a^{ж}_{I^-} > \mu^{т}_{I^-} \qquad (XI.4)$$

будет происходить адсорбция I^- с образованием отрицательно заряженной внутренней обкладки и внешней положительной обкладки противоионов (K^+). При последовательном изменении $a_{Ag^+} = L/a_{I^-}$ в растворе, например, при добавлении I^- к положительно заряженному золю AgI, наблюдается постепенно уменьшение положительного заряда, переход через изоэлектрическую точку (ИЭТ) (см. главу XII), где $\Delta\varphi = 0$, а затем — возрастание отрицательного. Из уравнений (XI.1) и (XI.2) следует, что ИЭТ характеризуется не равенством $a_{Ag^+} = a_{I^-}$ в растворе (отсутствие ионных избытков), а условием: $\Delta\mu_{Ag^+} = \Delta\mu_{I^-} = 0$.

Таким образом, знак и значение $\Delta\varphi$ можно изменять, изменяя концентрации ПИ в растворе, что очень важно для теории и практики.

Рассмотрим теперь вторую возможность образования ДЭС — за счет поверхностной диссоциации вещества твердой фазы, на примере решетки силикатного типа, схематически изображенной ниже:



В результате взаимодействия с водой, на поверхности кремнезема образуются силанольные группы SiOH (см. раздел IX.2). Возникшее поверхностное соединение — поликремниевая кислота — способно к частичной диссоциации в воде по кислотному типу: $\equiv SiOH \rightarrow \equiv SiO^- + H^+$. Образующиеся ионы H^+ (фактически H_3O^+) переходят в жидкую фазу, но, вследствие кулоновского при-

* Адсорбцию ПИ называют часто специфической адсорбцией, но этот термин является более широким, поскольку включает не только химическое (хемосорбция), но и межмолекулярное (физическая адсорбция) взаимодействие. Мы будем применять этот термин также и к ионам внешней обкладки (противоионам) в тех случаях, когда в адсорбции участвуют и *некулоновские* силы, имеющие специфический характер (для ионов определенного сорта).

тяжения к ионам $\equiv SiO^-$ образуют внешнюю обкладку в растворе у поверхности твердой фазы. Возникает ДЭС с внутренней обкладкой (определяющей отрицательный знак $\Delta\varphi$), состоящей из $\equiv SiO^-$. Потенциалопределяющими в этом случае будут ионы, влияющие на степень диссоциации SiOH-групп, а именно: H^+ и OH^-, активности которых в растворе, как и для веществ типа AgI, связаны ионным произведением $H_2O(a_{H^+}a_{OH^-} = 10^{-14})$. Ионы OH^- способствуют диссоциации, H^+ — подавляют ее. Таким образом, с увеличением pH раствора отрицательный заряд поверхности и $|-\Delta\varphi|$ увеличиваются. Этот вывод может быть выражен, как и в случае адсорбции, в терминах химического потенциала: с ростом pH уменьшаются величины $a^{ж}_{H^+}$ и $\mu^{ж}_{H^+} = \mu^{0ж}_{H^+} + RT \ln a^{ж}_{H^+}$ в растворе, и все более возрастает неравенство $\mu^{т}_{H^+} > \mu^{ж}_{H^+}$, определяющее переход H^+ в раствор.

Для амфотерных поверхностей, например, гидроокисей Al, Sn, Fe уменьшение pH приводит к изменению отрицательного знака заряда поверхности на положительный с переходом через ИЭТ. И в этом случае ИЭТ определяется условием $\Delta\mu_i = 0$ для обоих ПИ.

Типичный пример амфотерных веществ — белки, поверхность которых в кислых растворах несет положительный заряд, обусловленный преимущественной диссоциацией основных аминогрупп по типу $R - NH_3^+ \vdots OH^-$, с выходом OH^- во внешнюю обкладку. В щелочных растворах этот процесс подавляется, и диссоциируют, в основном, карбоксильные группы $RCOO^- \vdots H^+$. При этом отделяется H^+ и поверхность заряжается отрицательно. Для большинства белков константа диссоциации COOH-групп превышает таковую для NH_3OH-групп и ИЭТ для них сдвигается в кислую область, например, для желатины $pH_{ИЭТ} = 4{,}7$.

Сравнение процессов адсорбции ПИ и поверхностной диссоциации, протекающих в противоположных направлениях, показывает их общность. Она становится особенно наглядной, если рассмотреть например, образование заряда на частицах AgI с позиций поверхностной диссоциации ионной решетки. Действительно, при очень малых значениях $a^{ж}_{Ag^+}$ знак неравенства (XI.3) должен измениться и поток Ag^+ должен изменить направление — процесс первичной *адсорбции* ПИ уступает место десорбции, иначе говоря, процессу *поверхностной диссоциации* ионов кристаллической решетки *.

---

* Таким образом, отрицательный заряд кристаллов AgI, наблюдаемый в насыщенном растворе собственных ионов ($c_{Ag^+} = c_{I^-} = 10^{-8}$ моль/кг), можно рассматривать как следствие либо преобладания адсорбции I^- (по сравнению с Ag^+), либо преимущественного выхода из решетки (диссоциации) Ag^+ (по сравнению с I^-).

В другом приведенном примере — поверхности оксидного типа — процесс образования ДЭС путем поверхностной диссоциации H^+ можно рассматривать также как адсорбцию второго ПИ иона OH^- по реакции: $\diagdown\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!

Например, если к золю AgI с внешней обкладкой, состоящей из K^+, в раствор добавить $NaNO_3$, то можно ожидать обмена части противоионов K^+ на Na^+, в результате которого внешняя обкладка будет состоять из ионов K^+ и Na^+. Процессы обмена ионов могут продолжаться неограниченно долго, вслед за любыми изменениями ионного состава и концентрации раствора, тогда как внутренняя обкладка изменяется существенно лишь в растворах потенциалопределяющих ионов.

Таким образом, вслед за образованием ДЭС в начальный момент контакта двух фаз, все последующие процессы, происходящие в ДЭС, представляют, в основном, обмен ионов во внешней обкладке — вторичный адсорбционный процесс. Поэтому *адсорбцию электролитов* во всех последующих стадиях можно рассматривать как *эквивалентный обмен* противоионов.

Ионный обмен

Ввиду огромного значения ионного обмена для теории и практики следует подробнее познакомиться с его основными закономерностями.

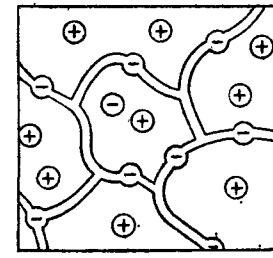
Прежде всего, отметим отличия от молекулярной адсорбции. Так, уже при первичной адсорбции электролита, где из раствора в поверхностный слой формально переходят молекулы в целом, в действительности заряженные ее «части» — ионы — располагаются неодинаково, образуя внутреннюю и внешнюю обкладки. Вторичный процесс — ионный обмен — отличается тем, что из раствора в ДЭС уходят лишь ионы одного знака и этот процесс всегда сопровождается десорбцией эквивалентного количества других ионов в раствор *.

Практически обмен ионов идет на любой твердой поверхности, находящейся в растворе электролита, поскольку все твердые тела в той или иной степени оказываются гетерополярными.

Так, типичные неполярные адсорбенты — уголь, графит, сажа, парафин, полиэтилен, тефлон — образуют поверхностные (хемосорбционные) соединения с кислородом воздуха или воды, либо адсорбируют ПИ (OH^-, H^+ и др.) из раствора. Вопросы ионного обмена, составляющего лишь один из разделов учения о двойном электрическом слое, оказываются в некоторых отношениях более широкими и выходят за рамки представлений о существовании границы раздела фаз и ДЭС. Дело в том, что основные закономерности ионного обмена не изменяются с ростом дисперсности и сохраняются не только при частичном «вырождении» понятия поверхности раздела (активные угли, цеолиты), но и при переходе к студням ВМС (типично гомогенным системам), где представления о поверхности раздела и ДЭС теряют физический смысл. Здесь

* Иногда наблюдается «псевдомолекуляриая» адсорбция, связанная со специфической адсорбцией одного из ионов раствора.

Рис. XI. 1. Модель матрицы полиэлектролита (катионита) с фиксированными анионами и подвижными катионами (противоионами).



следует познакомиться с ионитами (ионообменными материалами)* широко используемыми в практике.

Эти вещества состоят из жесткой высокомолекулярной матрицы (каркаса, сетки, скелета) включающей фиксированные ионы одного знака и пропитанной раствором, который содержит в основном подвижные противоионы. Такие студни получаются, например, путем окисления полимерной сетки с образованием карбоксильных групп или сульфирования (путем обработки концентрированной H_2SO_4, олеумом), вводящего сульфогруппы в матрицу. При контакте с водными растворами эти вещества диссоциируют на анионы, закрепленные в матрице, и ионы H^+, выходящие в пропитывающий матрицу раствор, по типу: $R(SO_3^-)_n : nH^+$, где R — матрица. Такие системы, способные к обмену подвижных H^+ на катионы раствора, называются катионитами (рис. XI. 1).

В матрицу ВМС могут быть введены и группы с основными свойствами, например, амино- или пиридиниевые группы, для которых характерна диссоциация по типу: $R'(NH_3^+)_m : mOH^-$. В этом случае матрица приобретает положительный заряд (за счет фиксированных NH_3^+-групп) и такие смолы, на которых протекает обмен анионов, называют анионитами.

Наряду с органическими полимерными материалами в настоящее время для целей ионного обмена синтезируют большое количество неорганических ионитов**. Эти материалы, получаемые на основе комплексных соединений Sb, P, Zr и других элементов, также образуют высокомолекулярные сетки (матрицы) с фиксированными ионами и подвижными противоионами в растворе, пропитывающем сетку.

Таким образом, иониты — все вещества и материалы, способные к ионному обмену в растворе. Их подразделяют на высокодисперсные гетерогенные адсорбенты и высокомолекулярные иониты; и те, и другие, в свою очередь, делятся на аниониты и катиониты.

При описании явлений обмена, общих для обоих классов, желательно пользоваться термином: поглощение (сорбция) вместо адсорбции — понятия, связанного с поверхностью раздела.

Системы фиксированные ионы — подвижные противоионы целесообразно называть обменным комплексом[3*], объединяя этим термином различные способы фиксации ионов в гомогенной матрице или же во внутренней обкладке ДЭС на границе раздела фаз. Введение таких обобщающих терминов мы считаем целесообразным для отражения той глубокой общности, которая существует между суспензоидами и молекулярными коллоидами (см. раздел I.2) и проявляется в ионном обмене (как и в других явлениях) в единстве основных закономерностей.

---

* Полимерные органические иониты часто обозначают термином «ионообменные смолы».

** *Белинская Ф. Н. и др.* — В кн.: Иониты/Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. Гл. 10.

3* В почвоведении Гедройц ввел для этой системы термин «почвенный поглощающий комплекс».

Эти основные закономерности, общие для обоих классов ионитов, устанавливались исторически уже в начале XX в. в работах почвоведов, понимавших огромную роль ионного обмена в агрохимии. Так, Гедройц в своих фундаментальных трудах установил, что на почвах и грунтах происходит эвивалентный обмен катионов. Он указал также, что катионы различаются по адсорбционной способности — способности вытеснять (в эквивалентном количестве) противоионы из поверхностного слоя на границе частиц почвы с почвенным раствором. На основании многочисленных экспериментов, он расположил катионы по адсорбционной способности в следующий ряд:

$$Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > Li^{+} \qquad (XI.5)$$

Этот ряд в первом приближении можно объяснить тем, что противоионы удерживаются во внешней обкладке кулоновскими силами, пропорциональными заряду ($z_i e$) иона и обратно пропорциональными квадрату расстояния от центра противоиона (где можно считать сосредоточенным весь заряд иона) до центра тяжести электрического заряда аниона внутренней обкладки (обычно, силанольного аниона $\diagup\!\!\diagdown SiO^{-}$) почвенной частицы. Поэтому адсорбционная способность увеличивается с возрастанием заряда иона, а для равнозарядных ионов — с уменьшением радиуса r_h гидратированного иона. Известно *, что значения r_h располагаются в обратном порядке, по сравнению с собственными радиусами ионов, а именно:

$$Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > Rb^{+} > Cs^{+}$$

Ряд (XI.5), *называемый лиотропным*, наблюдается во многих случаях не только для гетерогенных (высокодисперсных), но и для гомогенных (высокомолекулярных) ионитов.

Интересно отметить, что для некоторых ионитов характерно обращение адсорбционного ряда в области ионов равной валентности ($Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$), свидетельствующее о дегидратации противоионов в процессе взаимодействия их с ионитом. Некоторые особенности присущи и биологическим системам, например, клеточным мембранам с протеино-фосфолипидным обменным комплексом.

Ион H^{+} не занимает определенного места в ряду. Для почв, грунтов, белковых веществ и многих других объектов он стоит перед Al^{3+}, тогда как для других ионитов он располагается в конце ряда. Эти особые свойства H^{+} часто связаны с тем, что обменный комплекс образуется в результате диссоциации слабых кислот (поликремниевых, гуминовых), характеризующихся прочной связью кислотного остатка с H^{+} (водородной связью). В то же время соли этих кислот обычно хорошо диссоциированы. Поэтому H^{+} вытесняет легко все остальные катионы из внешней обкладки и в почвах, даже в нейтральных растворах (при $pH = 6{,}5$), занимает около половины мест в обменном комплексе. Такая же прочная связь присуща и слабокислотным (карбоксильным) высокомолекулярным ионитам, тогда как для ионитов сильнокислотного типа (например, с фиксированными группами RSO_3H) H^{+} не обладает высокой энергией связи и расположен в конце ряда среди одновалентных катионов.

Подобный же ряд анионов с особыми свойствами иона OH^{-} — присущ и анионитам. В случае слабоосновных ионитов ион OH^{-} стоит в начале ряда (левее SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ и др.), тогда как в случае сильно основных (например, образованных четвертичными аммониевыми основаниями) — в конце.

* Например, по данным о подвижности ионов в растворе.

Как для теории ионного обмена, так и для всех практических применений, важно прежде всего знать, какое количество ионов может быть поглощено из раствора единицей массы ионита в данных условиях, т. е. получить уравнение ионного обмена, соответствующее изотерме адсорбции. Очевидно, что в условиях конкуренции за место двух или более ионов одного знака (в водных растворах солей всегда присутствуют H^+ и OH^- и число компонентов одного знака $\geqslant 2$), ион данного вида будет поглощаться тем больше, чем сильнее его сорбционная способность и выше его активность в растворе.

В литературе приводится несколько уравнений изотермы ионного обмена. Наиболее строгое решение на основе термодинамического анализа, сходного с выводом уравнения закона действия масс, было получено Никольским *

$$x_1^{1/z_1}/x_2^{1/z_2} = K_{1,2}a_1^{1/z_1}/a_2^{1/z_2} \qquad \text{(XI. 6)}$$

где x_i — поглощенное количество; z_i — заряд ионов 1 и 2 с одинаковым знаком заряда; $K_{1,2}$ — константа обмена; a_i — активность в равновесном растворе.

Константа $K_{1,2}$ имеет смысл константы равновесия процесса ионного обмена и является количественным выражением отношения сорбционных способностей обоих ионов. Действительно, если в растворе $a_1 = a_2 = 1$, то $K_{1,2}$ равна отношению поглощенных количеств (в степенях $1/z_i$) этих ионов.

Уравнение (XI. 6) — фундаментальное соотношение, справедливое как для высокодисперсных, так и для высокомолекулярных ионитов и независимое от механизма (химического или адсорбционного) процесса. Эта общность процессов и систем согласуется с положениями, высказанными ранее.

Уравнение (XI. 6) получило экспериментальное подтверждение ** и его широко используют в практике ионного обмена. Для разбавленных растворов вместо a_i можно пользоваться равновесными значениями концентраций, определяемых аналитически.

Если соотношение поглощенных количеств двух (или нескольких) ионов определяется значениями K_{ij} и a_i, то общее количество поглощенных ионов зависит от поглощающей способности. Обменную адсорбцию (поглощающую способность ионита) определяют как число г-экв. ионов, поглощенных 1 кг ионита (или мг-экв/г); зависит она от природы и свойств ионита.

Ввиду особой роли иона $H^+(OH^-)$ и присутствия его в любом водном растворе общее количество поглощенных остальных катионов (анионов) зависит не только от a_i и ионного состава, но также от pH. Поэтому целесообразно ввести величину g (экв/кг), характеризующую поглощение ионов в определенных стандартных условиях — условную емкость обмена. Условной емкостью

---

* *Никольский Б. П.* — Усп. хим., 1939, т. 8, с. 1535—1562.

** Обнаруженная в некоторых опытах слабая зависимость $K_{1,2}$ от a_i связана с тем, что в левой части уравнения (XI. 6), в строгой записи, стоит отношение активностей ионов, находящихся в обменном комплексе. Эти величины неизвестны.

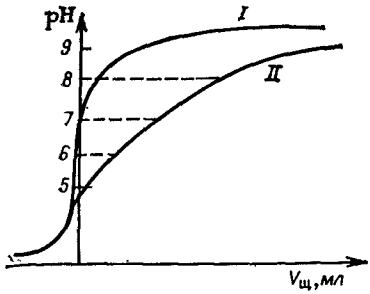


Рис. XI. 2. Кривые потенциометрического титрования дисперсной системы (*II*) и фонового электролита (*I*).

обмена называют число г-экв солевых ионов, поглощенных 1 кг ионита при заданных значениях pH, концентрации и состава раствора.

Для измерения ионообменной сорбции (x) обычно используют метод потенциометрического титрования. Навеску m катионита, предварительно переведенного в H-форму* (форма определяется составом противоионов) посредством обработки кислотой с последующей отмывкой, помещают в раствор электролита и титруют щелочью (II, рис. XI. 2). Наряду с этим титруют чистый (фон) раствор без навески (кривая *I*). По разности абсцисс *I* и *II* при нескольких выбранных значениях pH находят количество x (экв/кг) ионов H^+, перешедших из поверхностного слоя (внешней обкладки) в раствор, равное количеству адсорбированных катионов из фонового электролита. Найденная зависимость x — pH дает изотерму ионообменной сорбции (часто лэнгмюровского типа). Если рассматривать процесс с позиции сорбции OH^-, то величина x представится как увеличение числа фиксированных заряженных поверхностных групп MO^-, нейтрализованных катионами соли. Для получения кривых *I* и *II* в кислой области титруют раствором HCl.

Из величины x можно в первом приближении** найти удельный поверхностный заряд (на единицу массы) $q \approx z_i \mathcal{F} x$.

Если известна удельная поверхность s_0, то условие $x/s_0 = \Gamma$ позволяет экспериментально определить весьма важную величину — плотность поверхностного заряда $\eta_0 = q/s$ (Кл/м²):

$$\eta_0 \approx z_i \mathcal{F} \Gamma_i \qquad \text{(XI. 7)}$$

Значения g для почв и неорганических высокодисперсных ионитов обычно не превышают 1 экв/кг. Синтетические ионообменные смолы характеризуются емкостью 3—10 экв/кг и поэтому их чаще всего используют. Разрабатываются иониты, обладающие высокой специфичностью (большие $K_{1,2}$) по отношению к тому или иному виду ионов.

Механизм действия водородного и других ионоселективных электродов основан на обмене ионов[3*].

В настоящее время ионный обмен находит широкое практическое применение в самых различных отраслях народного хозяйства. Имеются специальные монографии и сборники по этой теме (см. например, [14]). Мы ограничимся рассмотрением лишь отдельных примеров.

---

* Для анионита — в OH^--форму, путем обработки щелочью; титруют кислотой.

** Если считать все поверхностные группы MO^- диссоциированными, а также пренебречь увеличением заряда вследствие отрицательной адсорбции ионов (см. раздел XII. 2).

3* *Никольский Б. П., Матерова Е. А.* Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.

Ионный обмен в почвах. Измерения, проведенные Гедройцем, показали, что величина g характеризует агротехническую ценность почвы. Так, для бедных почв (подзол, суглинки) g составляет всего 0,05—0,2; для каштановых 0,3—0,4; для чернозема — 0,6—0,8 экв/кг. Однако существенна не только количественная (g), но и качественная характеристика обменного комплекса. Так, торфяные почвы обладают большой емкостью (0,6—1,0 экв/кг), однако, в отличие от чернозема, где противоионами являются, в основном, ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} *, торф содержит в обменном комплексе главным образом ион H^+. Этот ион не представляет агрохимической ценности, поскольку растения вырабатывают его сами в процессе жизнедеятельности.

Обогащение торфа и других кислых почв достигается известкованием почв и обработкой их аммиачной водой. Оба мероприятия — типичные ионообменные процессы, в которых избыток OH^- способствует выведению из обменного комплекса трудно удаляемых ионов H^+ и торфяная почва, приобретая Са- или NH_4-форму, становится плодородной.

Образование рудных месторождений. Гидротермальные воды выносят ионы тяжелых металлов из глубинных зон земной коры в поверхностные зоны. Здесь ионы тяжелых металлов, обладая более высокой адсорбционной способностью, чем ионы легких металлов, поглощаются алюмосиликатными породами, образуя вторичные месторождения.

Ионообменная хроматография. Колонки с ионитами применяют для анализа и разделения компонентов в растворах электролитов. Даже для ионов, весьма близких по своим свойствам (например, редкоземельных), удается подобрать адсорбенты, обладающие значительной специфичностью.

Умягчение и опреснение воды. Одно из наиболее важных применений ионного обмена — получение в производственных масштабах воды, пригодной для пищевых и технических целей. Все природные воды обладают большей или меньшей жесткостью, обусловленной присутствием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Жесткая вода не может быть использована в паровых котлах (вследствие образования накипи). Она нарушает моющее действие мыл, неприменима для многих производственных процессов и часто непригодна для питья и приготовления пищи.

Способы умягчения воды разрабатывались с давних времен, однако лишь ионный обмен позволил реализовать первый достаточно рентабельный метод умягчения воды в промышленных масштабах. В этом методе катионит, выпускаемый промышленностью обычно в виде зерен, переводят в Na^+-форму и загружают в колонку, через которую пропускают природную воду. Ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} удаляются из воды в результате обмена с ионами Na^+ катионита.

---

* Обусловливающие оптимальные структурные свойства почв, необходимые для произрастания культурных растений.

Для опреснения (обессоливания) воды (например, получения пресной воды на морских судах и т. д.) воду последовательно пропускают через Н-форму катионита сильно кислотного типа и затем — через ОН-форму сильного анионита *.

Иониты можно регенерировать посредством обработки кислотой и щелочью. Поскольку последние легко получаются из природной воды путем электролиза, процесс опреснения, в принципе, не требует расхода химических веществ, — затрачивается лишь электроэнергия. Промышленные иониты обладают высокой механической и химической стойкостью и выдерживают практически сотни регенерационных циклов.

Подобные же схемы применяются для решения одной из важнейших проблем современности — очистки заводских сточных вод, в которых многие вредные вещества содержатся в ионных формах. Задача извлечения этих веществ, часто весьма ценных для народного хозяйства, решается во многих случаях сравнительно просто благодаря их высокой адсорбционной способности, путем применения рассмотренных схем (см. гл. XVIII).

Следует также упомянуть о применениях ионного обмена в современной медицине: при заболеваниях, характеризующихся нарушениями ионного баланса в органах и тканях (язве желудка, гипертонических отеках и др.). Путем введения высокодиспергированных порошков из ионообменных смол удается во многих случаях сдвинуть ионный баланс организма.

В настоящей главе рассмотрены основные закономерности адсорбции из растворов нейтральных молекул и адсорбции ионов. Они существенно различаются между собой. Анализ закономерностей адсорбции ионов основан на представлении о фиксации ионов одного знака заряда при сохранении подвижности ионов противоположного знака. Процессы вторичной адсорбции — ионного обмена, рассмотрены в широком плане, где обнаруживается замечательная общность закономерностей для гетерогенных (суспензоиды) и гомогенных (молекулярные коллоиды) систем.

Глава XII

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Существование двойного электрического слоя (ДЭС) ионов и скачка потенциала на границе раздела двух фаз играет важную, а иногда — основную роль не только в процессах адсорбции ионов и ионного обмена, но и во многих других явлениях, важных для теории и практики. К ним относятся: электродные процессы; электрокапиллярные и электрокинетические явления; процессы массо- и энергообмена в капиллярно-пористых телах; поляризационные явления, происходящие при этом, и, наконец, явления, связанные с электростатическим взаимодействием коллоидных частиц, определяющим в значительной степени устойчивость дисперсной системы. Все эти феномены взаимосвязанные посредством ДЭС, на-

* Возможны и другие варианты.

зываются — электроповерхностными явлениями. Этим общим термином мы обозначим все следствия, имеющие своей причиной существование ДЭС на поверхности раздела фаз. Круг их настолько обширен, что они рассматриваются в электрохимии, в физике твердого тела, в геофизике и других дисциплинах. Однако несомненно, что обобщенное изучение всех следствий существования ДЭС должно составить предмет химии дисперсных систем и поверхностных явлений, т. е. коллоидной науки.

Следует подчеркнуть принципиальное значение электроповерхностных явлений. Практически, во всех поверхностных явлениях, составляющих основу современной коллоидной химии, участвуют коллоидные частицы (ионы, полярные молекулы, заряженные поверхностные центры и др.) и фундаментальные уравнения для поверхностного слоя должны включать электрический член $q\varphi$. Поэтому, все поверхностные явления следует подразделять на такие, где этим членом можно в первом приближении пренебречь и те, где этого сделать нельзя. О них и пойдет речь в настоящей главе.

Для изучения электроповерхностных явлений следует прежде всего установить связь между рассмотренными ранее свойствами поверхностного слоя (состав, энергия) и его электрическими параметрами (потенциал, заряд) на примере электрокапиллярных явлений.

XII.1. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Электрокапиллярными называют капиллярные явления в электрическом поле на границе раздела фаз, т. е. в области ДЭС.

Наличие электрической компоненты изменяет свободную поверхностную энергию σ, численно равную поверхностному натяжению *, что весьма существенно, например, при изучении адсорбции, а также процессов разряда и осаждения ионов на электродах. Поэтому изучение связи между σ и параметрами ДЭС существенно для электрохимии.

Исследования обычно проводят на границе раздела металлической ртути с растворами электролитов (поскольку для твердых поверхностей прямые методы измерения σ отсутствуют). Классические исследования, проведенные в этих системах в работах Липпмана, Гуи, а позднее — Фрумкина и его школы [13], позволили установить важнейшие электрохимические закономерности.

Для измерений σ на границе, несущей ДЭС, с учетом приложенной внешней э. д. с. E используют капиллярные электрометры.

На рис. XII. 1 изображен прибор, сконструированный Липпманом в 1873 г. Принцип его работы заключается в том, что давление столба Hg в трубке *1* уравновешивается капиллярным давлением на искривленной границе Hg — раствор электролита в капиллярном кончике *2*, а равновесное значение σ может быть найдено экспериментально по высоте столба Hg (h) на основании уравнения (V. 38):

$$\sigma = h\, dr g/2$$

При поляризации границы раздела Hg — раствор путем приложения внешней э. д. с. к клеммам *3* и *4* в ячейке, состоящей из рассмотренного ртутного

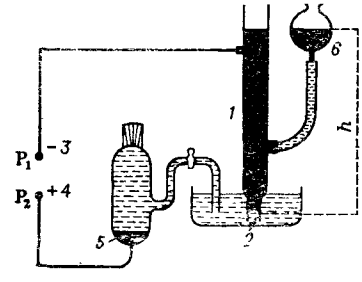


Рис. XII. 1. Схема капиллярного электрометра.

* Это равенство справедливо для границ ЖГ и ЖЖ. Для твердых тел необходимо учитывать возможность накопления энергии в процессе деформации упругих тел.

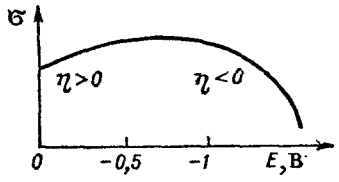


Рис. XII. 2. Электрокапиллярная кривая.

и каломельного *5* электрода сравнения, наблюдается перемещение уровня ртути. Это означает, что приложение внешней э. д. с. изменяет σ на границе Hg — раствор (поскольку электрод сравнения не поляризуется). Для удержания границы на прежнем равновесном уровне (у метки) необходимо поднять или опустить маностат *6*.

Получающиеся кривые $\sigma - E$, называемые *электрокапиллярными*, имеют форму парабол (рис. XII. 2). Механизм поляризации можно качественно объяснить тем, что на поверхности Hg при контакте с H_2O в отсутствие внешней э. д. с. ($E = 0$), образуется небольшое число ионов, Hg^{2+}, сообщающих поверхности положительный заряд; между ртутью и раствором возникает скачок потенциала $\Delta\varphi$.

Взаимное отталкивание одноименных зарядов уменьшает связывающие силы в поверхностном слое и, следовательно, значение σ. При сообщении ртути извне отрицательных зарядов (катодная поляризация), положительный заряд ее поверхности снижается, что сопровождается увеличением σ вплоть до полной компенсации, где σ достигает максимума. С дальнейшим ростом E поверхность Hg приобретает отрицательный заряд, вновь снижающий σ. Эти качественные представления о механизме процесса могут быть записаны * на основе уравнения Гиббса (VI. 5): $-d\sigma = \Gamma d\bar{\mu}$; $d\bar{\mu} = z\mathcal{F}d\varphi$, где Г и $\bar{\mu}$ относятся к Hg^{2+}; $d\varphi = dE$; $d\sigma/dE = -z\mathcal{F}\Gamma$.

Величина

$$z\mathcal{F}\Gamma = \eta_0 \qquad \text{(XII. 1)}$$

представляет собой плотность поверхностного заряда (Кл/м²), поскольку 1 г-ион несет $z\mathcal{F}$ единиц заряда.

Уравнение Липпмана

$$d\sigma/dE = -\eta_0 \qquad \text{(XII. 2)}$$

позволяет вычислить η_0 для любой точки электрокапиллярной кривой $\sigma - E$, по углу наклона касательной, а также дифференциальную емкость ДЭС C из кривой $d\sigma/dE - E$ по уравнению:

$$C = -d\eta_0/dE = d^2\sigma/dE^2 \qquad \text{(XII. 3)}$$

Из (XII. 2) видно, что для восходящей (левой) ветви электрокапиллярной кривой $\eta_0 > 0$, для нисходящей $\eta_0 < 0$; в точке максимума $\eta_0 = 0$. Эта точка носит название точки нулевого заряда (ТНЗ)**.

Форма кривой и положение ТНЗ могут изменяться в результате специфической адсорбции ионов (обусловленной вандерваальсовыми силами) на границе ртуть — раствор электролита. Осо-

* Более строгий вывод см. [13, 15].

** Некоторое различие между ТНЗ и ИЭТ (изоэлектрической точкой, см. гл. XI) может быть обусловлено адсорбцией диполей воды на поверхности, не влияющей на ТНЗ, но изменяющей ИЭТ, а также специфической адсорбцией ионов.

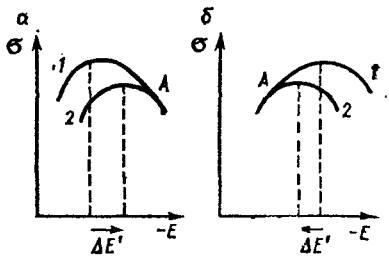


Рис. XII. 3. Смещение электрокапиллярных кривых при адсорбции анионактивных (*а*) и катионактивных (*б*) ПАВ.

бенно типичны эти смещения для ионов ПАВ, легко поляризующихся под действием поверхностных сил.

Анионактивные ПАВ (см. раздел VI. 2) адсорбируются главным образом в области $\eta_0 > 0$, что приводит к снижению σ. Однако адсорбция ионов может захватить и часть нисходящей (отрицательной) ветви, в той области, где ван-дерваальсово притяжение превышает электрическое отталкивание. В результате адсорбции электрокапиллярная кривая *2* (рис. XII. 3, *а*) смещается относительно исходной кривой *1*, полученной в отсутствие ПАВ.

Аналогичная картина характерна для катионактивных ПАВ (рис. XII. 3, *б*). Величины $\Delta E'$ отвечают смещениям ТНЗ в процессе адсорбции. По этим смещениям можно оценить энергию специфической (некулоновской) адсорбции, выражаемой адсорбционным потенциалом Φ_a.

Таким образом, анализ электрокапиллярных кривых позволяет найти адсорбционные характеристики ПАВ и, следовательно, их поверхностную активность. Более подробно электрокапиллярные явления рассматриваются в курсах электрохимии, цель нашего краткого изложения — установление основных закономерностей, связывающих электрические параметры ДЭС с поверхностными явлениями и адсорбцией.

XII. 2. ТЕОРИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Для описания явлений, обусловленных существованием ДЭС, необходимо провести более детальное рассмотрение его структуры и получить количественные выражения, связывающие скачок потенциала с величиной поверхностного заряда η_0.

Первую количественную теорию ДЭС разработал Гельмгольц в 1879 г. В то время о существовании ионов в растворах не знали и Гельмгольц рассматривал ДЭС как плоский конденсатор, внешняя обкладка которого расположена в жидкости параллельно поверхности на расстоянии молекулярного порядка от нее (рис. XII. 4). Потенциал ψ, отсчитанный от нулевого уровня, отвечающего глубине раствора ($x = \infty$), $\psi = (\psi)_{x} - (\varphi)_{x=\infty}$, уменьшается линейно с расстоянием x от поверхности, в соответствии с теорией плоского конденсатора.

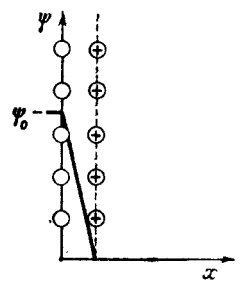


Рис. XII. 4. Плотный слой Гельмгольца.

Классическая теория Гуи — Чэпмена

Модель ионного двойного слоя, предложенная независимо Гуи (1910 г.) и Чэпменом (1913 г.), основана на идее подвижности ионов внешней обкладки (противоионов). Электростатическое (кулоновское) притяжение их к поверхности (к внутренней обкладке) и отталкивание коионов — ионов, заряженных одноименно с поверхностью, — уравновешивается тепловым движением ионов (диффузией), размывающим поверхностные избытки.

Устанавливающееся равновесное распределение (порядок — беспорядок) образует вблизи поверхности раствора «облако» электрических зарядов с убывающей плотностью, аналогичное распределению плотности газов в атмосфере или седиментационному равновесию (гл. III). Равновесные концентрации катионов (c_+) и анионов (c_-) в поверхностном слое и в объеме раствора представлены схематически на рис. XII.5 для отрицательно заряженной поверхности, к которой для большей определенности будут часто относиться последующие рассуждения *.

Слой раствора с измененными концентрациями ионов вблизи поверхности называется диффузным. Этот термин показывает, что причина пространственной размытости слоя — диффузия. В зависимости от условий его толщина изменяется на несколько порядков — от нм до сотен мкм.

Теоретическая обработка этой модели позволила установить важную связь между зарядом ρ, потенциалом ψ и равновесной концентрацией электролита в растворе c. Для потенциала в диффузном слое можно записать следующие граничные условия:

$$\text{при} \quad x = \infty \qquad \psi = 0 \qquad \text{и} \qquad d\psi/dx = 0$$

$$\text{при} \quad x = 0 \qquad \psi = \psi_0$$

Условие электронейтральности ДЭС записывается в виде

$$\eta_0 = -\int_0^\infty \rho \, dx \qquad \text{(XII. 4)}$$

где ρ — объемная плотность заряда в растворе (Кл/м^3); x — расстояние.

Концентрации c_i противоионов и коионов в растворе вблизи поверхности определяются законом Больцмана:

$$c_i = c_{0\,i} \exp\left(-z_i \mathcal{F} \psi / RT\right) \qquad \text{(XII. 5)}$$

Отметим, что для противоионов характерна положительная ($\psi < 0$; $z_i > 0$; $c_i > c_{0\,i}$; $\Gamma_+ = \int c dx > 0$), а для коионов — отрицательная ($\psi < 0$; $z_i < 0$; $c_i < c_{0\,i}$; $\Gamma_- < 0$) адсорбция (рис. XII.5, *г*), и (из XII.5) $|\Gamma_+| > |\Gamma_-|$.

---

* Справедливы с переменой знака и для положительно заряженной поверхности.

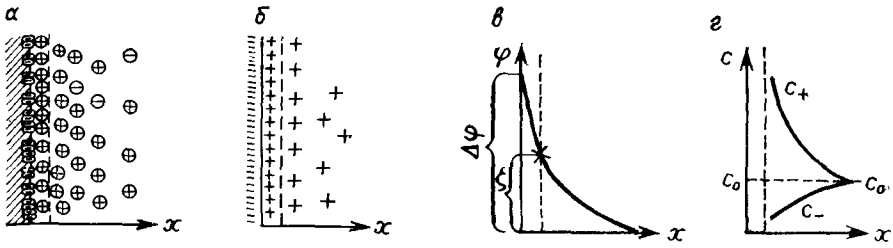


Рис. XII. 5. Модель ДЭС в модифицированной теории Гуи:
а — распределение ионов; *б* — схематическое изображение избыточных ионов; *в* — распределение потенциала; *г* — концентрации ионов на различных расстояниях от поверхности.

Заряд ρ складывается из избытка противоионов ($c_i > c_{0\,i}$) и недостатка коионов ($c_- < c_{0\,i}$) в растворе:

$$\rho = \sum_i z_i \mathcal{F} c_i \qquad \text{(XII. 6)}$$

В каждой точке он фактически равен разности ($c_{i+} - c_{i-}$) (поскольку z_i имеют разные знаки), умноженной на $z\mathcal{F}$ (коэффициент перехода от химических единиц к электрическим).

Потенциал ψ связан с зарядом ρ уравнением Пуассона

$$\nabla^2\psi = -4\pi\rho/\varepsilon \qquad \text{(XII. 7)}^*$$

Замкнутая система уравнений (XII. 4) — (XII. 7) необходима и достаточна для нахождения зависимости η_0 от ψ и c_0, однако, в общем случае не имеет аналитических решений. Поэтому следует рассмотреть частные случаи, реализующиеся на практике.

Для плоского ДЭС, где радиус кривизны R много больше толщины диффузного слоя δ, потенциал в растворе изменяется только в направлении, нормальном к поверхности ($d\psi/dy = 0$ и $d\psi/dz = 0$) и уравнение (XII. 7) принимает вид

$$\nabla^2\psi = d^2\psi/dx^2 = -4\pi\rho/\varepsilon \qquad \text{(XII. 7а)}$$

Подстановка (XII. 5) и (XII. 6) в (XII. 7а) дает уравнение Пуассона — Больцмана:

$$d^2\psi/dx^2 = -4\pi\mathcal{F}/\varepsilon \sum_i z_i c_{0\,i} \exp\left(-z_i\mathcal{F}\psi/RT\right) \qquad \text{(XII. 8)}$$

Следует отметить, что уравнения (XII. 5), (XII. 7а) и (XII. 8) справедливы для модели заряда, равномерно «размазанного» по обкладкам, тогда как на самом деле адсорбированные ионы локализованы на отдельных центрах во внутренней обкладке, а заряд внешней также представлен дискретными ионами.

Представление о дискретности заряда в ДЭС было впервые высказано Фрумкиным (1938 г.) и развито в количественной форме в работах его учеников [13], а также других ученых. Влияние дискретности заряда (сдвиг ТНЗ, называемый «эффектом Есина — Маркова» и др.) заметно в условиях специфической адсорбции в растворах высокой концентрации, однако в разбавленных растворах им

* В системе СИ: $\nabla^2\psi = -\rho/\varepsilon\varepsilon_0$, где ε — диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

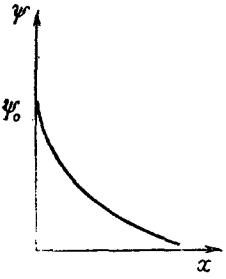


Рис. XII.6. Значение потенциала как функции расстояния от поверхности в классической теории ДЭС.

можно в первом приближении пренебречь, поскольку тепловое движение ионов внешней обкладки «размазывает» заряд равномерно вдоль каждой эквипотенциальной поверхности.

Несмотря на сделанные упрощения ($R \gg \delta$, непрерывность заряда) уравнение (XII.8) оказывается еще слишком сложным для получения конкретных решений. Поэтому найдем решение для случая бинарного ($i = 2$, $c_{0+} = c_{0-} = c$) симметричного ($z_+ = z_- = z$) электролита [1, 3, 13, 15].

Первое интегрирование при граничном условии $\psi = 0$; $d\psi/dx = 0$ для $x = 0$ дает экспоненциальную зависимость потенциала ψ от расстояния от поверхности x (рис. XII.6)

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi RTc}{\varepsilon}}\left[\exp\left(\tilde{\psi}/2\right) - \exp\left(-\tilde{\psi}/2\right)\right] \qquad \text{(XII.9)}$$

где $\tilde{\psi}$ — безразмерный потенциал, равный

$$\tilde{\psi} = z\mathcal{F}\psi/RT \qquad \text{(XII.10)}$$

Уравнения (XII.4) и (XII.7) позволяют связать ψ и η_0:

$$\eta_0 = -\int_0^\infty \rho\, dx = \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d^2\psi}{dx^2}dx = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} \qquad \text{(XII.10a)}$$

Подстановка $d\psi/dx$ из (XII.9) после интегрирования при условии $\psi = \psi_0$ для $x = 0$, с учетом (XII.4) приводит к уравнению Гуи — Чэпмена

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon RTc}{2\pi}}\left[\exp\left(\tilde{\psi}_0/2\right) - \exp\left(-\tilde{\psi}_0/2\right)\right] = \sqrt{\frac{2\varepsilon RTc}{\pi}}\, sh\left(\tilde{\psi}_0/2\right) \qquad \text{(XII.11)}$$

$$\left(\tilde{\psi}_0 = z\mathcal{F}\psi_0/RT\right)$$

Уравнение (XII.11) правильно отражает зависимость параметра η_0 от потенциала ψ_0 и равновесной концентрации электролита c, однако не согласуется с рядом экспериментальных фактов; например, вычисленные значения электрической емкости $C = -d\eta_0/d\psi_0$ оказались много выше измеренных и т. д. Объясняется это тем, что в изложенном классическом варианте теория рассматривала ионы как точечные заряды, могущие подходить неограниченно близко к поверхности.

В 1924 г. Штерн ввел в теорию ДЭС два новых представления: о конечных размерах ионов; и о специфической адсорбции ионов. Первое позволило модифицировать модель диффузного слоя, придав теории форму, принятую в современных исследованиях, второе легло в основу построения теории специфической адсорбции ионов.

Модифицированная теория Гуи

Противоионы конечных размеров не могут подойти к поверхности ближе, чем расстояние d, определяемое размерами ионов внешней и внутренней обкладок. Они образуют плотный слой — плоский конденсатор, внешняя обкладка которого лежит в плоскости наибольшего приближения ($x=d$), проходящей через центры тяжести заряда ближайших к поверхности противоионов*. Толщина d близка к сумме радиусов гидратированных (или частично дегидратированных) ионов и имеет порядок десятых долей нм. Остальные ионы внешней обкладки образуют диффузный слой зарядов с убывающей вглубь раствора плотностью. Падение потенциала, *линейное* в плоском конденсаторе (плотном) слое, переходит в экспоненциальное (XII. 9) при $x > d$.

Все исходные уравнения (XII. 4) — (XII. 8) сохраняются; появляется лишь новое граничное условие $x = d$, $\psi = \psi_1$, вместо $x = 0$, $\psi = \psi_0$, где ψ_1 — потенциал плоскости наибольшего приближения и $\tilde{\psi}_1 = z\mathcal{F}\psi_1/RT$. Поскольку интегрирование при этом условии включает все противоионы ($x \geqslant d$), результат не изменяется по форме, уравнение (XII. 9) сохраняется для всей области $x \geqslant d$. Основное уравнение модифицированной теории Гуи имеет вид:

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{eRTc}{2\pi}}\,[\exp(\tilde{\psi}_1/2) - \exp(-\tilde{\psi}_1/2)] = \sqrt{\frac{2\varepsilon RTc}{\pi}}\,sh\,(\tilde{\psi}_1/2) \qquad \text{(XII. 11a)}$$

$$(\tilde{\psi}_1 = z\mathcal{F}\psi_1/RT)$$

Распределение потенциала и концентрации противоионов и коионов в функции расстояния от поверхности x, представлено на рис. XII. 5*а, б, в*.

Уравнение Гуи выражает плотность поверхностного заряда η_0 как функцию безразмерного потенциала $\tilde{\psi}_1$ (или потенциала ψ_1) в плоскости наибольшего приближения ионов и равновесной концентрации электролита в растворе c. Этот потенциал на внешней границе плотного слоя играет (см. дальше) исключительно важную роль в коллоидной химии.

Уравнение (XII. 11а) учитывает, как это видно из вывода, лишь кулоновское взаимодействие противоионов с ионами внутренней обкладки и не учитывает специфической адсорбции противоионов под действием некулоновских (вандерваальсовых) сил. Это специфическое взаимодействие, характерное для адсорбции многовалентных ионов, ионов красителей, алкалоидов, ПАВ, рассматривается в теории Штерна.

Теория специфической адсорбции Штерна. Представления Грэма

Штерн вводит понятие адсорбционного потенциала иона Φ_i, выражающего изменение потенциальной энергии системы при переносе 1 г-иона вещества из глубины раствора

* В слое $x < d$ свободных зарядов нет.

в поверхностный слой при $\psi = 0$, т. е. в отсутствие (или за вычетом) электрической работы.

Таким образом, Φ_i выражает дополнительную (к кулоновской) энергию адсорбции иона; отрицательные значения Φ_i отвечают притяжению, положительные — отталкиванию.

Заряд внешней обкладки слагается из плотного слоя специфически адсорбированных ионов (η_1) и ионов диффузного слоя (η_2)

$$-\eta_0 = \eta_1 + \eta_2 \qquad \text{(XII. 12)}$$

Вывод *уравнения Штерна* можно получить на основе теории адсорбции Лэнгмюра, используя уравнение (VI. 19), поскольку оно имеет общий характер и применимо для любой границы раздела. Выражая c_i в безразмерных величинах x_i — мольных долях ионов в бинарном растворе электролита, после деления на Kx_i находим:

$$\Gamma_i = \Gamma_\infty \frac{1}{1 + (1/K_i x_i)} \qquad \text{(XII. 13)}$$

Представление о плотнейшей упаковке монослоев для ионов неприменимо, поскольку одноименно заряженные ионы в обкладке взаимно отталкиваются. Поэтому Γ_∞ — число доступных для ионов мест, равное числу ионов внутренней обкладки; оно определяется из кристаллографических данных и составляет 10^{14}—10^{15} ионов/см^2, что соответствует площади 1—10 нм^2 на один ион.

Из уравнения (VI. 27) для работы адсорбции следует, что

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Phi_i + z\mathcal{F}\psi_1}{RT}\right) \qquad \text{(XII. 14)}$$

Мольные доли x_i связаны с концентрациями ионов (г-ион/см^3) соотношением:

$$x_i = c_i \cdot 1000/55{,}5 = 18c_i \qquad \text{XII. 15)}$$

Подстановка (XII. 14) и (XII.15) в (XII. 13) и переход к плотности заряда для специфически адсорбированных ионов $\eta_1 = z_i\mathcal{F}\Gamma_i$ дает *уравнение Штерна*:

$$\eta_1 = \frac{z_+\mathcal{F}\Gamma_\infty}{1+[\exp(\Phi_+ + z_+F\psi_1)/RT]/18c_+} + \frac{z_-\mathcal{F}\Gamma_\infty}{1+[\exp(\Phi_- + z_-F\psi_1/RT]/18c_-} \qquad \text{(XII. 16)}$$

Для η_2 сохраняется уравнение (XII. 11а), но с обратным знаком (для ионов *внешней* обкладки).

Для непроводящей твердой фазы (в отличие от металлов и полупроводников) одновременная специфическая адсорбция катионов и анионов наблюдается весьма редко; поэтому одним из слагаемых правой части обычно пренебрегают.

Если c_i и/или $(\Phi_i + z_i\mathcal{F}\psi_1)/RT$ сравнительно невелики, единицей в знаменателе можно пренебречь и величину $18c_i$ перенести в числитель; это значит, что относительный вклад заряда плотного слоя ($\eta_1 \sim c_i$) должен возрастать с ростом c_i, поскольку ($\eta_2 \sim \sqrt{c_i}$).

При больших абсолютных величинах Φ_i и ψ_1^* можно пренебречь вторым членом знаменателя; следовательно, $\Gamma_i \to \Gamma_\infty$.

---

* Для отрицательно заряженной поверхности $\psi_1 < 0$.

Теория применима к адсорбции ионов не только во внешней, но и во внутренней обкладке (потенциалопределяющих ионов). Так, для AgI найдены значения $\Phi_{Ag^+} = -41$ и $\Phi_{I^-} = -69$ кДж/моль; для SiO_2: $\Phi_{H^+} = -21$ и $\Phi_{OH^-} = -78$ кДж/моль*.

Разделение заряда на компоненты, отвечающие специфической адсорбции и электрическому взаимодействию, целесообразно проводить при высоких значениях $\Phi_i \gg |z\mathcal{F}\psi_1|$. Однако в отсутствие специфической адсорбции, при $\Phi_+ = 0$ и $\Phi_- = 0$, выражение для η_1 не обращается в нуль и, как справедливо отмечает Фрумкин [13], ионы первого слоя учитываются дважды (поскольку в диффузный слой Гуи входят все ионы внешней обкладки, за исключением специфически адсорбированных. Поэтому при малых Φ_i целесообразнее пользоваться уравнением (XII. 11а) вместо (XII. 12), как это и делается в настоящее время.

Указанное противоречие ($\eta_1 \neq 0$ при $\Phi = 0$) преодолено в современной теории Грэма (1947 г.), который ввел представление о двух различных плоскостях наибольшего приближения. Ионы, адсорбированные специфически, образуют внутреннюю плоскость Гельмгольца ($\psi = \psi_1'$), подходя к поверхности раздела ближе, вследствие частичной десольватации, и уравнение (XII. 16) записывается для них в функции от ψ_1'. Эти ионы находятся в потенциальной яме глубиной Φ_i/RT. Внешняя плоскость Гельмгольца ($\psi = \psi_1$) является собственно не слоем ионов, а границей, до которой могут подходить электрические центры ионов, участвующих в тепловом движении под действием электростатических сил; она эквивалентна границе плотного слоя в модифицированной теории Гуи и (XII. 11а) по-прежнему выражается в функции от ψ_1.

Усложнение теории не позволяет однозначно вычислить ψ_1 из известных** значений η_0 по (XII. 11а) и (XII. 16), поскольку появляется неизвестный параметр ψ_1'. В современных работах используют модель трех последовательно соединенных конденсаторов и величины ψ_0, ψ_1' и ψ_1 находят независимым путем из оценок их электрической емкости. Расчеты, выполненные на основе модели Грэма для многих систем, хорошо согласуются с экспериментом [13].

Специфическую адсорбцию ионов можно также описывать в терминах неполной диссоциации ДЭС — образования ионных пар (ионных комплексов) в поверхностном слое или уменьшения коэффициентов активности противоионов тем большего, чем выше $|\Phi_i|$.

Дальнейшее развитие теории ДЭС идет в основном по линии построения еще более сложных моделей, включающих диффузное распределение заряда и потенциала не только в жидкой фазе, но и в приповерхностном слое твердой фазы (внутренней обкладке). Для ионных кристаллов это связано с изменением энергии образования дефектов (ионов внедрения и вакансий) вблизи поверхности; для окислов и гидроокисей — с адсорбцией ионов в пористом

---

* *Сидорова М. П., Ликлема И., Фридрихсберг Д. А.* — Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 4, с. 716—721.

** Например, найденных из экспериментальных данных по адсорбции ионов.

слое («гелеобразном» слое), характерном, например, для стекол; для высокополимерных ионитов — с адсорбцией ионов в матрице, постепенно уменьшающейся вглубь фазы ионита. Несмотря на виднмое различие причин, для всех этих представлений характерна замечательная общность следствий, а именно: некоторая часть скачка потенциала приходится на твердую фазу и поверхностный потенциал ψ_0 на границе раздела (а тем более — потенциал ψ_1) оказывается *меньшим, чем межфазная разность потенциалов* $\Delta\varphi$.

Бурное развитие новых идей, важных не только для решения многих практических задач, но и для теоретической разработки ряда направлений (например, в учении об устойчивости дисперсных систем, в физике твердого тела и др.) в последние годы показывает, что теория ДЭС плодотворна, но далека от своего завершения.

Некоторые следствия теории ДЭС

Рассмотрим важнейшие следствия модифицированной теории Гуи, в частности, возможность вычисления емкости ДЭС. Представление о ДЭС, как о плоском конденсаторе, позволяет по величине емкости оценить его толщину (протяженность в жидкой фазе).

В плотном слое $d\psi/dx = \text{const}$, следовательно:

$$(d\psi/dx)_{x=0} = (d\psi/dx)_{x=d} = -(\psi_0 - \psi_1)/d \qquad \text{(XII. 17)}$$

Подстановка (XII.7а) в (XII.4) с последующим интегрированием и учетом (XII.17) дает:

$$\eta_0 = \frac{\varepsilon}{4\pi d}(\psi_0 - \psi_1) \qquad \text{(XII. 18)}$$

Сопоставляя с известной формулой для плоского конденсатора $\eta_0 = C\varphi$, находим, что $\varphi = \psi_0 - \psi_1$, а емкость плотного слоя:

$$C_1 = \varepsilon/4\pi d \qquad \text{(XII. 19)}$$

Сочетание (XII.11а) и (XII.18) дает связь между ψ_0 и ψ_1, показывающую, что при $c \to 0$ $\psi_1 \to \psi_0$.

Для нахождения емкости диффузного слоя рассмотрим случай малых потенциалов, $\tilde{\psi}_1/2 \ll 1$, $z\mathcal{F}\psi_1 \ll 2RT$ или $\psi_1 \ll 50/z$, (если ψ_1 выражен в мВ). В этом случае разложение (XII.11а) в ряд $[\exp(y) \approx 1 + y]$ по малому параметру, после преобразований, приводит к формуле [13, 15]:

$$\eta_0 = \varepsilon/4\pi\delta \cdot \psi_1 \qquad \text{(XII. 20)}$$

где

$$\delta = (1/z\mathcal{F})\sqrt{\varepsilon RT/8\pi c} \qquad \text{(XII. 21)}^*$$

---

* В теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля толщина ионной атмосферы $\delta = \sqrt{\varepsilon kT/4\pi e^2 \sum n_i z_i^2}$ где e — заряд электрона; n_i, z_i — число i-х ионов и их заряд. Для важного случая бинарного z—z-электролита эта формула становится идентичной формуле (XII. 21).

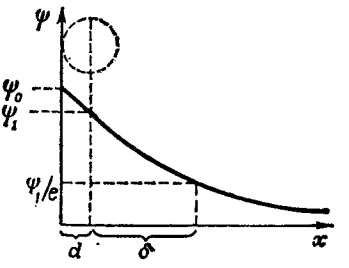


Рис. XII. 7. Распределение потенциала в ДЭС.

Поскольку уравнение (XII. 20) идентично формуле для плоского конденсатора, параметр δ получил название приведенной толщины диффузного слоя.

Таким образом, при малых ψ_1 заряд η_0 и потенциал ψ_1 оказываются прямо пропорциональными. При этом двойной слой ведет себя как плоский конденсатор с расстоянием между пластинами, равным δ, емкость которого равна емкости реального диффузного слоя. Это означает, что реальный диффузный слой эквивалентен такой модели, в которой все противоионы отстоят на одинаковом расстоянии δ от плоскости $x = d$.

Рассмотрим еще один подход, позволяющий более полно выявить физический смысл весьма важного параметра ДЭС — величины δ.

В [15] показано, что интегрирование (XII. 9) дает связь между δ и ψ_1:

$$x/\delta = \ln \frac{th\,(\tilde{\psi}_1/4)}{th\,(\tilde{\psi}/4)} \qquad \text{(XII. 22)}$$

Для малых потенциалов ψ_1 (и ψ) разложение (XII. 22) в ряд приводит к простому выражению

$$\psi = \psi_1 \exp(-x/\delta) \qquad \text{(XII. 23)}$$

из которого следует, что при $x = \delta$ $\psi = \psi_1/e$.

Таким образом, δ — это такое расстояние от плоскости наибольшего приближения*, на котором $\psi(x)$ в e раз меньше ψ_1 (рис. XII. 7).

Рассмотрим подробнее свойства параметра δ. Из уравнения (XII. 21) следует, что δ *не зависит ни от плотности поверхностного заряда* η_0, *ни от потенциала* (ψ_0 или ψ_1), а является функцией лишь заряда ионов и концентрации электролита (при $T = \text{const}$).

Величина δ уменьшается линейно с ростом $\sqrt{c}$. Расчет по (XII. 21) при $z = 1$ и $T = 300$ K дает конкретные значения приведенной толщины диффузного слоя δ в водных растворах:

c, моль/л	δ, нм
10^{-1}	≈ 1
10^{-3}	9,6
10^{-5}	96
10^{-7} (H_2O)	10^3

Таким образом, диффузный слой в разбавленных растворах простирается на расстояния порядка тысяч ионных радиусов

* Необходимость отсчета δ от плоскости $x = d$ видна из уравнений (XII. 20) и (XII. 21). При $c = \infty$, $\delta = 0$ и $\psi_1 = 0$, поскольку $\eta_0 \neq \infty$. В этом случае все противоионы расположатся в плоскости Гельмгольца ($x = d$). Отметим, что из (XII. 20) и (XII. 18) следует, что $\psi_0/\psi_1 = (\delta + d)/\delta$ (при малых $\tilde{\psi}_1$ и $\varepsilon = \text{const}$).

в глубину раствора. В неводных, особенно в неполярных средах, где концентрации ионов ничтожны (вследствие незначительной диссоциации), значения δ могут составлять сотни и даже тысячи микрометров (для высокоочищенных углеводородов).

Перейдем к рассмотрению зависимости величины ψ_1 от c и z — весьма важной для решения многих теоретических и практических вопросов. Зависимость ψ_1 от c (и от z) оказывается более простой для индифферентных электролитов, не изменяющих заряда η_0 и потенциала поверхности и специфически не адсорбирующихся (например KNO_3 для золя AgI).

Для электролитов с потенциалопределяющими ионами (ПИ) (KI — AgI) эта зависимость приобретает более сложный характер. Рассмотрим вначале первый случай в двух вариантах — для больших и малых значений ψ_1.

При $z\mathcal{F}\psi_1 \gg RT$ вторым членом в скобках уравнения (XII. 11а) можно пренебречь по сравнению с первым. В этом случае, возводя (XII. 11а) в квадрат, получим

$$\eta_0^2 = \frac{eRTc}{2\pi} \exp(z\mathcal{F}\psi_1/RT)$$

$$\psi_1 = \frac{RT}{z\mathcal{F}} (2 \ln \eta_0 + \ln A - \ln c) \qquad \text{(XII. 23а)}$$

где $A = -2\pi/\varepsilon RT$.

Уравнение (XII. 23а) показывает, что при $\eta_0 = \text{const}$ зависимость ψ_1 от c и z аналогична таковой для межфазного потенциала металла в растворе собственных ионов: ψ_1 уменьшается с ростом c на величину $RT/z\mathcal{F} = 25/z$ мВ при десятикратном изменении c. Чем выше заряд иона, тем меньше ψ_1 при данном значении c.

В области малых потенциалов, при $z\mathcal{F}\psi_1 \ll 2RT$, можно использовать уравнение (XII. 20), показывающее, что при $\eta_0 = \text{const}$ потенциал ψ_1 пропорционален δ и, следовательно, обратно пропорционален $\sqrt{c}$ и z.

Таким образом, в обоих случаях с ростом концентрации электролита в растворе ψ_1 уменьшается, и тем сильнее, чем выше z; при этом происходит «сжатие» диффузного слоя — уменьшение его толщины δ.

При $c \to \infty$ весь скачок потенциала приходится на плотный слой, тогда как за его пределами, в растворе, свободный заряд диффузного слоя и скачок потенциала отсутствуют ($\delta = 0$) и ДЭС приобретает структуру слоя Гельмгольца (см. рис. XII. 4).

В растворах ПИ наблюдается такое же сжатие диффузного слоя и уменьшение ψ_1 с ростом c, однако наряду с этим происходит увеличение η_0 (вследствие адсорбции ПИ) и, следовательно, ψ_1, согласно (XII. 11а), особенно заметное в области ИЭТ. Одновременное проявление двух противоположных тенденций дает кривые $\psi_1 - c$ S-образного типа, с максимумом и минимумом (см. рис. XII. 18).

Теория ДЭС, широко используемая для интерпретации поверхностных явлений, нуждается, как и всякая теория, в эксперимен-

тальной проверке. Однако прямых методов* измерения ψ_1 нет. Таким образом, ψ_1 принадлежит к разряду практически неизмеримых величин. Можно однако измерить другую, близкую к ψ_1 величину — электрокинетический потенциал ζ, называемый кратко дзета-потенциалом. Эта величина является менее определенной, но зато измеримой экспериментально.

Дзета-потенциал определяют как *потенциал границы скольжения* фаз, также отсчитываемый от уровня в жидкой фазе (достаточно удаленного от границы раздела).

Граница скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз, например, при течении жидкости вдоль твердой поверхности. Неизвестно точно, где она проходит по отношению к ДЭС. Можно предполагать, что первый слой ионов со своими гидратными оболочками и первый слой молекул воды, смачивающих твердую фазу, не перемещаются относительно твердой фазы при течении жидкости. Поэтому следует полагать, что в этом случае граница скольжения проходит либо на расстоянии d от поверхности, и в этом случае $\zeta = \psi_1$; либо смещена глубже в жидкую фазу.

Различие между ζ и ψ_1 должно быть тем менее заметным, чем меньше $d\psi/dx$, т. е. согласно (XII. 9), уменьшаться в области разбавленных растворов.

Во многих случаях можно принять в первом приближении, что $\psi_1 = \zeta$, поскольку теоретические закономерности, предсказанные для ψ_1, хорошо подтверждаются на опыте в отношении ζ-потенциала (см. дальше).

Отсутствие гидродинамически неподвижных граничных слоев является несомненным для молекулярно-гладких поверхностей (см. раздел XI. 1), однако возможность такого утверждения для любых других систем пока не доказана. В то же время вязкость жидкости, по-видимому, изменяется по мере приближения к твердой поверхности в тонком слое. Поэтому поверхность скольжения целесообразно рассматривать (см. раздел V. 1) как разделяющую поверхность в гидродинамически эквивалентной (в отношении потока жидкости при данном давлении), идеализированной системе, где $\eta = \eta_0$ при $x = d'$ и $\eta = \infty$ при $x < d'$, где d' — расстояние между поверхностью и границей скольжения.

Отметим также ошибочность определения ζ (в некоторых учебниках и руководствах) как потенциала, возникающего при относительном перемещении фаз. Это утверждение — принципиально ошибочно, поскольку перемещение фаз необходимо лишь для определения границы скольжения. Коль скоро положение этой границы определено, величина ζ представляет собой уровень эквипотенциальной поверхности, проходящей по этой границе, совершенно независимо от движения фаз.

---

* Нельзя, например, поместить измерительный электрод точно в плоскость, проходящую через центры первого слоя ионов.

Перейдем к рассмотрению электроповерхностных явлений, связанных с относительным перемещением фаз и называемых поэтому электрокинетическими.

XII.3. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Качественное рассмотрение

Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Рейссом в 1808 г. Исследуя явление электролиза воды (незадолго перед этим обнаруженное), Рейсс заполнял среднюю часть U-образного электролизера (рис. XII.8, *а*) толченым кварцем с целью разделения продуктов электролиза. При этом он заметил, что приложение внешнего напряжения к электродам (≈ 100 В) приводит к перемещению воды в сторону отрицательного полюса. При прохождении тока устанавливалась постоянная и значительная разность уровней жидкости (≈ 20 см), быстро спадавшая после выключения тока. Это явление переноса жидкости под действием внешнего электрического поля, наблюдавшееся как в капиллярно-пористых телах, так и в одиночных капиллярах, получило название электроосмоса.

Во второй серии опытов Рейсс погружал во влажную глину две стеклянные трубки, заполненные водой; в трубки были введены электроды. После включения постоянного электрического поля, наряду с электроосмосом наблюдалось движение отрывающихся частичек глины в противоположном направлении — к положительному полюсу (рис. XII.8, *б*). Это явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название электрофореза.

Позже, во второй половине XIX в., были обнаружены явления, обратные по характеру причинно-следственной связи. Квинке обнаружил, что при фильтрации воды через пористую диафрагму (или одиночный капилляр) возникает разность потенциалов между двумя ее сторонами (концами капилляра) (рис. XII.9, *а*), пропорциональная давлению, под которым протекает жидкость. Это явление, обратное электроосмосу, называется потенциалом течения (или протекания).

Четвертое явление, обратное электрофорезу, было открыто Дорном. При оседании частиц кварца в воде регистрировалась раз-

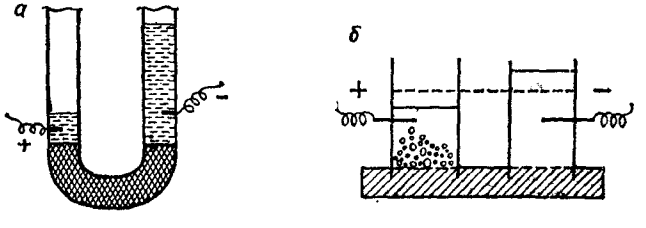


Рис. XII. 8. Схемы опытов Рейсса по электроосмосу (*а*) и электрофорезу (*б*).

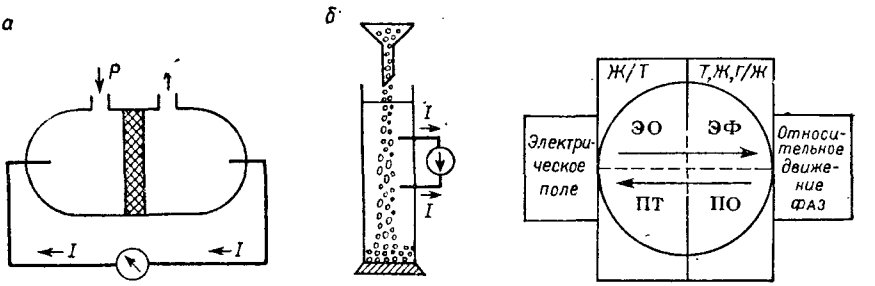


Рис. XII. 9. Схемы возникновения токов и потенциалов течения (*а*) и оседания (*б*).

Рис. XII. 10. Схема классификации электрокинетичных явлений.

ность потенциалов, возникающая между двумя электродами, расположенными на разной высоте (рис. XII. 9, *б*). Это явление было названо потенциалом оседания или седиментации, а также *эффектом Дорна*. Подобный же эффект наблюдался в поле центробежной силы при центрифугировании суспензии.

Все эти явления называются электрокинетическими, поскольку в них обнаруживается взаимосвязь между электрическим полем и полем скоростей (кинетическим). Они могут быть сгруппированы попарно — либо по принципу причинности, либо по принципу объекта.

На рис. XII. 10 представлена схема классификации, где причинно-следственная связь обозначена стрелками, а объекты делятся на связнодисперсные системы типа Ж/Т, где жидкость перемещается как целое вдоль поверхности неподвижной твердой фазы, и свободнодисперсные системы типа Т/Ж (а также Ж/Ж, Г/Ж) с подвижными частицами дисперсной фазы.

Электрокинетические явления в течение длительного времени не находили объяснения. Теперь, на основании рассмотренных представлений об электрических свойствах границы раздела, причиной этих явлений можно считать существование ДЭС. Действительно, разноименность зарядов фаз приводит в случае неподвижного пористого тела в электрическом поле к перемещению подвижных противоионов вместе с жидкой фазой к соответствующему полюсу (одноименного с твердой фазой знака). Действие же внешней механической силы (давления) вызывает вынос подвижного заряда диффузного слоя и, следовательно, возникновение разности потенциалов *.

Из этого качественного рассмотрения видно, что действующая электрическая сила (в явлениях электроосмоса и электрофореза), равная произведению заряда на градиент потенциала, тем больше, чем больше зарядов диффузного слоя оказывается в подвижной части жидкости. От этих зарядов зависит и величина конвективного тока и, следовательно, величины потенциалов течения и оседания.

* В рассмотренных схемах (рис. XII. 9) показано направление потоков электричества (*I*) для случая отрицательно заряженной твердой фазы.

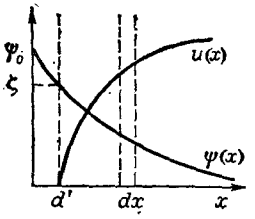


Рис. XII. 11. Изменение потенциала ψ и скорости течения u с расстоянием от поверхности.

Таким образом, все эти явления должны быть развиты тем сильнее, чем больше подвижный заряд диффузного слоя и ζ-потенциал границы скольжения. Отсюда следует, что ζ-потенциал есть *мера интенсивности электрокинетических явлений.* С другой стороны, измеряя параметры этих явлений, можно вычислить ζ-потенциал на основе теории, связывающей его с этими параметрами. К рассмотрению этой теории, разработанной Гельмгольцем около ста лет тому назад, и развитой далее в трудах Перрена, Смолуховского и других ученых, мы и переходим.

Электроосмос

Рассмотрим бесконечно тонкий слой жидкости толщиной dx ($\delta \ll R$, поверхность практически плоская), движущийся под действием внешнего электрического поля напряженностью X, направленного параллельно границе скольжения (рис. XII. 11). Электрическая сила действует на отдельные ионы, но, согласно закону Ньютона, она уравновешивается силой трения, возникающей в жидкости. Таким образом, в стационарном состоянии и в ламинарном режиме суммарная сила, действующая на каждый слой, равна нулю и каждый слой жидкости толщиной dx движется с постоянной скоростью параллельно границе скольжения. Это означает, что электрическая сила, действующая на объемный заряд, должна уравновешиваться силами трения соседних слоев, равными η (du/dx), на единицу площади боковой поверхности

$$X\rho\, dx = \eta\left(\frac{du}{dx}\right)_x - \eta\left(\frac{du}{dx}\right)_{x+dx} = -\eta\frac{d^2u}{dx^2}\,dx \qquad \text{(XII. 24)}$$

где ρ — объемная плотность заряда; η — коэффициент вязкости; u — линейная скорость движения жидкости.

Исходя из принципа суперпозиции полей * и учитывая уравнение Пуассона (XII. 7), получим:

$$\frac{X\varepsilon}{4\pi}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \eta\frac{d^2u}{dx^2} \qquad \text{(XII. 25)}$$

В результате интегрирования (XII. 25), выполняемого при граничных условиях

$$x = \infty; \quad \psi = 0; \quad u = u_{эо}; \quad du/dx = 0; \quad d\psi/dx = 0$$

$$x = d': \quad \psi = \zeta; \quad u = 0; \quad \frac{X\varepsilon}{4\pi}\zeta = \eta u_{эо}$$

---

* Применение этого принципа в данном случае означает, что распределение равновесного заряда и $d\psi/dx$ в ДЭС в направлении, нормальном к границе скольжения, предполагается неизменным при наложении внешнего тангенциального поля.

находим

$$-\frac{X\varepsilon}{4\pi}\zeta = \eta u_{эо}; \qquad \zeta = -\frac{4\pi\eta u^{*}_{эо}}{\varepsilon X} \qquad \text{(XII. 26)}$$

где $u_{эо}$ — электроосмотическая скорость; знак минус означает, что жидкость движется против поля, если $\zeta > 0$.

Для капиллярно-пористых тел точные значения напряженности поля X и линейной скорости u обычно неизвестны вследствие извилистости и сложности структуры пор. Поэтому целесообразно перейти к величинам, измеряемым на опыте, — объемной скорости жидкости Q и току I. Для этого используем закон Ома и известные выражения для R, X и Q

$$I = E/R; \qquad R = 1/\kappa \cdot l/A; \qquad X = E/l; \qquad Q = Au_{эо} \qquad \text{(XII. 27)}$$

где R — сопротивление; κ — удельная электропроводность жидкости; l и A — эффективные длина и площадь сечения пор.

Подстановка значений $u_{эо}$ и X в (XII. 26) дает:

$$\zeta = -4\pi\eta\kappa Q/\varepsilon I \text{ **} \qquad \text{(XII. 28)}$$

Это уравнение носит название *уравнения Гельмгольца — Смолуховского* для электроосмоса. Смолуховский показал, что переход от одиночного цилиндрического капилляра к капиллярной системе произвольной формы не изменяет вида уравнения (XII. 28), если капилляры достаточно широки (см. раздел XII. 5—XII. 7).

Таким образом, движение ионов диффузного слоя под действием электрического поля увлекает вследствие внутреннего трения всю массу жидкости, которая заполняет капилляры или поры, со скоростью Q в направлении поля.

Весьма существенно, что уравнение (XII. 28) не включает геометрических параметров системы (l, A); все величины, входящие в правую часть уравнения, измеримы на опыте. Зависимость Q от I, изученная экспериментально для многих систем, оказалась линейной, подтверждая уравнение (XII. 28) и положенный в основу его вывода принцип суперпозиции полей.

Таким образом, экспериментальное определение Q и I позволяет вычислить ζ-потенциал.

Для измерений применяют установки различного типа; пример одной из них приведен на рис. XII. 12. Пористая мембрана *1*, зажатая между фланцами *2* и *3*, разделяет два симметричных сосуда *4* с отсчетными капиллярными трубками *5* и неполяризующимися электродами ($Cu/CuSO_4$ — агар) *6*. Ячейку заполняют раствором электролита так, чтобы мениски жидкости находились в средней части градуированных трубок. Соединяя электроды с внешним источником тока, измеряют объем V жидкости, перемещающийся за время t в капиллярных трубках вследствие электроосмоса в мембране *1*. Для расчетов используют среднее значение скорости $Q_{ср} = (V + V')2t$, нивелируя таким образом изменения V, связанные с тепловым расширением. Измерения повторяют несколько раз, меняя направление тока. Значение I среднее за период измерения) определяют по милли-

* В системе СИ: $\zeta = \eta u_{эо}/\varepsilon\varepsilon_0 X$.
** В системе СИ: $\zeta = \eta\kappa Q/\varepsilon\varepsilon_0 I$.

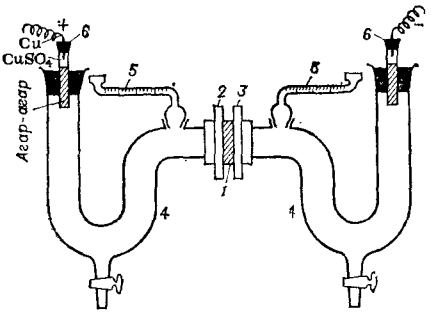


Рис. XII. 12. Прибор для измерения электроосмоса в мембранах.

амперметру, а значения η, ε и κ берут из таблиц *. При выполнении измерений необходимо, чтобы уровни жидкости находились на одной высоте; это исключает влияние гидростатического давления **.

Можно проводить опыт по-иному, предоставив жидкости подниматься в одном из колен сосуда, подобного U-образной трубке в опыте Рейсса (см. XII. 8, *а*). В этом случае установится равновесие, в котором электрическая сила равна гидростатической (весу столба жидкости). Используя выражения для этих сил или приравнивая скорости восходящего и нисходящего потоков из уравнений (XII. 26) и (XII. 27) и формулу Пуазейля (XIV. 4), получаем:

$$\zeta = \pi r^2 P / 2\varepsilon E \qquad \text{(XII. 29)}$$

Измеряя равновесную высоту поднятия h, и, следовательно, гидростатическое давление $P = gdh$, можно найти ζ, если известен радиус пор r.

Электроосмос в настоящее время широко применяется для решения многих практических задач. Например, при возведении плотин, дамб и других гидротехнических сооружений путем намыва грунта из водоемов возникает необходимость быстрого удаления избыточной влаги. Для этого в намытый грунт вводят металлические перфорированные электроды (иглофильтры), соединенные поочередно с различными полюсами внешнего источника тока. Включение электрического тока вызывает электроосмотический перенос воды к катодам, откуда ее удаляют откачиванием; в то же время твердая масса отжимается к аноду вследствие электрофореза. Метод используют в настоящее время для осушения заболоченных участков местности (с последующим закреплением) при прокладке транспортных магистралей, для обезвоживания различных осадков, обычно в сочетании с фильтрацией путем наложения электрического поля на фильтр-прессы.

Применяют электроосмос также для осушки торфа (между металлическими сетками, соединенными с источником тока), для обезвоживания бревен (топляков), для устранения прилипания грунта к ковшам экскаваторов. В этом случае прохождение тока через ком находящегося в ковше грунта образует «водяную смазку» на границе со стенкой ковша, соединенного с катодом.

Разрабатываются способы интенсификации добычи нефти путем использования электроосмоса в процессе вытеснения нефти водой из коллекторов. Перспективность этого направления связана с тем, что эффективность электроосмоса возрастает по мере развития диффузных слоев с увеличением дисперсности. Эти исследования,

---

* При измерениях в разбавленных водных растворах для расчетов обычно используют значения ε и κ для чистой воды при температуре опыта.

** Более подробное описание методики измерения электрокинетических явлений см. [1, стр. 66; 16, стр. 176].

сопряженные с разработкой теории совместного электроосмоса двух жидкостей (нефти и воды), развиваются в работах Тихомоловой (ЛГУ). Успешными оказываются и попытки использовать электроосмос для осушки стен сырых зданий. Путем закладки гальванических элементов в стену здания создается постоянный электроосмотический поток, направленный навстречу восходящему потоку влаги, обусловленному капиллярным поднятием.

Рассмотренные направления использования электроосмоса для технических целей в течение ряда лет успешно разрабатываются Григоровым и его сотрудниками (ЛГУ); подробное изложение этих работ приведено в книге [16]*.

Электрофорез

Движение частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле в жидкой среде схематически изображено на рис. XII. 13.

Отрицательно заряженная частица вместе с плотным слоем ионов внешней обкладки приобретает направленное движение в сторону положительного полюса, тогда как ионная атмосфера (диффузный слой) перемещается в противоположном направлении. При выборе системы координат, неподвижно связанной с частицей, получается картина, принципиально идентичная электроосмосу, и, следовательно, уравнение (XII. 26) должно быть применимым к электрофорезу (с обратным знаком). В отличие от электроосмоса здесь можно непосредственно измерить линейную скорость движения частицы u, а также поле $X = E/l$, где E — разность потенциалов на электродах; l — расстояние между ними.

Многочисленные эксперименты подтвердили применимость уравнения (XII. 26) к электрофорезу, в частности, линейную зависимость — $u_{эф} = -u_{эо}$ от X. Целесообразно ввести понятие электрофоретической подвижности υ, равной скорости движения частицы в единичном поле ($X = 1$):

$$\upsilon = u_{эф}/X \qquad \text{(XII. 30)}$$

В этом случае уравнение (XII. 26) запишется

$$\zeta = 4\pi\eta/\varepsilon \cdot \upsilon \qquad \text{(XII. 31)}$$

или для разбавленных водных растворов при 20 °С в практической системе электрических единиц

$$\zeta = 0{,}015\upsilon \qquad \text{(XII. 31а)}$$

где υ выражено в $\frac{\text{м/с}}{\text{В/м}} = \frac{\text{м}^2}{\text{с} \cdot \text{В}}$.

Значения υ, измеренные на опыте, оказываются несколько меньшими, чем для обычных ионов в растворе и лежат в большинстве случаев в интервале $(0{,}1—5) \cdot 10^{-4}$ см^2/(с·В), что соответствует значениям ζ от 1,5 до 75 мВ.

---

* См. также: *Григоров О. Н., Фридрихсберг Д. А.* — Вестн. ЛГУ. 1970, № 4, с. 100—122.

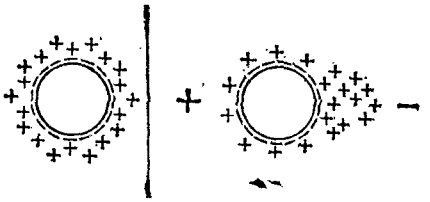


Рис. XII. 18. Схема электрофореза.

Методика измерения электрофореза сводится либо к непосредственной регистрации скорости движения частицы в электрическом поле в плоской камере под микроскопом (или ультрамикроскопом) при помощи сетки или шкалы, помещенной в окуляр (окулярмикрометр), либо по скорости перемещения границы золя с «боковой» жидкостью в градуированной U-образной трубке I [1, 2, 15—17].

Результаты изучения электрофореза показали, что многие экспериментальные факты не укладываются в рамки изложенной простой теории. Так, было установлено, что v иногда оказывается функцией радиуса частиц и зависимость эта неодинакова в растворах различной концентрации.

Современная теория, развитая в трудах Овербека, Генри, Бутса, Духина и других авторов, учитывает два эффекта, влияющих на подвижность частиц в электрическом поле. Первый из них, называемый эффектом релаксации, связан с нарушение сферической симметрии диффузного слоя вокруг частицы, возникающим вследствие движения фаз в противоположном направлении. В результате такой поляризации ДЭС (см. раздел XII. 6) возникает как бы диполь, уменьшающий эффективное значение X, и, следовательно, $u_{эф}$ и ζ-потенциал, вычисляемый по уравнению (XII. 26).

Второй эффект также связан с ионной атмосферой: встречный поток противоионов создает дополнительное трение, обусловленное электрическими силами и препятствующее движению частицы. Этот эффект, называемый электрофоретическим торможением, в отличие от первого, возникает как в случае сферической симметрии, так и при ее нарушении.

Количественная интерпретация привела Генри * к следующему выражению, уточняющему (XII. 31).

$$u_{эф} = \frac{\varepsilon X \zeta}{\pi \eta} f(r/\delta) \qquad \text{(XII. 82)}$$

где f — сложная функция, находимая методами численного интегрирования; при $f = 1/4$ уравнение (XI. 32) переходит в (XII. 31).

Результаты расчетов, выполненных Генри для нескольких типичных систем, приведены на рис. XII. 14, где по оси абсцисс отложены значения «безразмерного» радиуса частицы, выраженные в «толщинах» диффузного слоя δ.

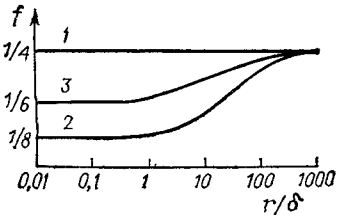
Влияние эффектов возрастает с уменьшением r и практически исчезает лишь при $r/\delta > 100$, что соответствует $r > 1$ мкм для 10^{-3} н. раствора 1—1-зарядного электролита и $r > 10$ мкм для 10^{-5} н. раствора.

При определении ζ методом электрофореза следует учитывать также влияние поверхностной проводимости (см. далее).

Очень важная область применения электрофореза — разделение сложных, особенно органических и высокомолекулярных компонентов раствора. Электрофорез применяют в медицине для разделения и анализа белков.

---

* Точный учет релаксации дает более сложное выражение.



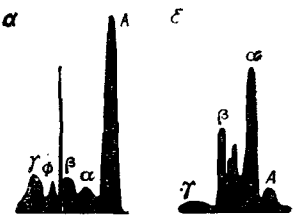


Рис. XII. 14. Зависимость числового коэффициента f от r/δ:
1, 2 — цилиндр, параллельный и перпендикулярный направлению поля; *3* — сферическая, непроводящая ток частица.

Рис. XII. 15. Электрофотограмма плазмы крови:
а — в норме; *б* — при нефрите;
А — альбумин; α-, β- и γ-глобулины; Ф — фибриноген.

Наиболее совершенная и довольно сложная конструкция аппарата для электрофоретического разделения, предложенная Тизелиусом, основана на методе подвижной границы. Компоненты раствора (например, плазмы крови), обладающие различными подвижностями, пространственно разделяются в U-образном сосуде после длительного электрофореза. Оптическая система построена так, что свет, проходящий через сосуд в нормальном к нему направлении, преломляется на границах, которые разделяют растворы отдельных компонентов.

Использование сложных оптических схем с разверткой позволяет получить на выходе электрофореграмму — кривую с отдельными пиками. Абсцисса каждого пика дает значение v_i, характерное для данного компонента и позволяющее провести идентификацию; площадь под пиком пропорциональна c_i. Таким образом, методом электрофореграмм можно вести не только качественный, но и количественный анализ в сравнительно мягких условиях, поскольку в слабом электрическом поле, в отличие от условий других методов анализа (например, химических), не происходит денатурации белков.

Электрофореграммы плазмы крови в норме у всех людей дают почти одну и ту же картину (рис. XII. 15, *а*). Для патологии характерна совершенно иная и специфическая для каждого заболевания картина (рис. XII. 15, *б*). Следовательно, электрофореграммы могут быть успешно использованы как для диагноза, так и для контроля за ходом болезни и нормализацией белкового состава крови. Метод широко используют также для разделения аминокислот, антибиотиков, ферментов, антител и других объектов.

Разновидность метода — бумажный электрофорез, оформление которого значительно проще. В этом методе на полоску однородной непроклеенной бумаги, пропитанной буферным раствором, наносят каплю исследуемого раствора. Концы полоски погружают в сосуды с электродами, заполненные тем же буферным раствором. Под действием поля компоненты движутся с различными скоростями (пропорциональными ϑ_i) и через некоторое время наступает пространственное их разделение и проявление в виде отдельных пятен после фиксации специальным проявителем. По интенсивности пятен и сдвигу их от начального уровня можно оценить состав и концентрации компонентов в исходном растворе.

Электрофорез находит в настоящее время широкое применение в технике, в процессах электроосаждения частиц из золей, суспен-

зий и эмульсий. Таким способом получают ровные и прочные покрытия на металлах, погруженных в качестве электродов в суспензию, — например, декоративные и антикоррозийные покрытия (из лакокрасочных композиций); электроизоляционные пленки (из латексов); пленки окислов, способных испускать электроны, на вольфрамовых нитях радиоламп. Метод электроосаждения развивается в работах Лаврова с сотрудниками (ЛТИ)*, а также в Институте коллоидной химии и химии воды (Киев) [17]. Разрабатывается технология получения тиглей, чашек и другой химической и бытовой посуды.

С этой целью суспензию каолина наливают в медную чашечку, соответствующую по форме изготовляемому изделию и соединенную с анодом. Катод вводят в виде медной сетки, также повторяющей форму изделия. Суспензию непрерывно перемешивают для устранения оседания. Через несколько секунд после включения тока на аноде образуется прочный слой, легко отделяемый при нагревании от медной формы и образующий после обжига фарфоровое изделие.

Особенно широкие перспективы приобретает в современной технике электрофоретическое получение тонких полупроводниковых пленок на твердой основе.

В современной вычислительной технике, а также при разработке автоматизированных систем управления и обслуживания электрофорез приобретает важное и прогрессирующее значение для изготовления *дисплейных приборов* (дисплеев) — выходных устройств отображения информации**, обеспечивающих визуальное отображение[3*].

Электрофорезные дисплеи (ЭФД) являются безызлучательными устройствами, основанными на переносе заряженных частиц пигмента (например, белого TiO_2) в окрашенной (темной) жидкой неводной среде с фиксацией их на прозрачном электроде, который после этого выглядит белым на темном фоне окружающей жидкости. Смена полярности делает электрод черным, поскольку белый цвет дальнего от наблюдателя электрода гасится жидкостью. Схема ячейки с сегментным электродом дана на рис. XII. 16. Для осуществления электрической адресации[4**] разработаны схемы, где один из электродов (катод) разбит на ряд полосок (столбцевые электроды), поверх которых проходит перпендикулярно второй ряд изолированных полосок (строчные электроды). Частичное удаление изолятора в этой сетке создает множество физических и потенциальных «ям», позволяющих фиксировать или удалять пигмент в любом элементе под действием внешнего напряжения и отображать, например, буквы, цифры и др., в заданных клетках панели.

Разрабатываются ЭФД с цветным изображением на основе окрашенных пигментов.

ЭФД обладают рядом преимуществ перед другими типами дисплеев: высокой контрастностью [отношением яркости (максимум — минимум)/минимум) до 40 : 1]; длительностью срока службы (до 10^8 переключений); малым расходом энергии (токи $\approx$ 0,1 мА/см^2, $V \approx$ 0,5 В); малыми размерами элемента (0,2 мм), позволяющими использовать их для крупных плоскопанельных устройств, например,

---

* *Грановский М. Г., Лавров И. С., Смирнов О. В.* Электрообработка жидкостей. Л.: Химия, 1976. 215 с.

** Дисплеи/Под ред. Ж. Панкова. М.: Мир, 1982, с. 268—290.

3* Например: электронных часов, числовых показателей на выходе измерительных приборов, светящихся реклам, спортивных табло.

4** Для адресации каждый элемент должен иметь свой вывод и возбуждаться электронной управляющей схемой.

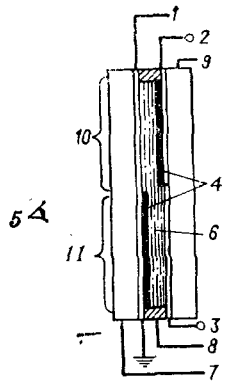


Рис. XII. 16. Схема ячейки электрофорезиого дисплея (ЭФД):

1 — прозрачный электрод; *2*, *3* — сегменты электрода (+ и —); *4* — отрицательно заряженные частицы пигмента; *5* — наблюдатель; *6* — красящая суспензия; *7* — стеклянная пластина; *8* — прокладка (герметик); *9* — подложка; *10* — цвет краски; *11* — цвет пигмента.

для создания «электронной газеты» с длительной и твердой «памятью» (хорошей адгезией к электроду).

Тем не менее, коллоидно-химическая сторона разработки ЭФД еще далека от совершенства, поскольку необходимо обеспечить: значительный и постоянный заряд частиц; неизменность системы во времени; высокую агрегативную устойчивость (наряду с седиментационной) в неводных средах (в водных процесс нарушается, вследствие выделения газов на электродах и электрокоагуляции). Агрегативной устойчивости обычно добиваются защитным действием макромолекул (см. раздел XIII. 6). Таким образом, специалисту по коллоидной науке открывается поле деятельности, почти необозримое.

Потенциал и ток течения

При течении раствора электролита через капилляр или поры капиллярной системы под действием внешнего давления P возникают потоки ионов обоих знаков в направлении вектора $\mathrm{grad}\,P$. Существование диффузной части ДЭС приводит к тому, что общий поток противоионов превышает поток коионов. Разность потоков представляет собой поток свободных зарядов — электрический ток. Этот конвективный поверхностный ток I_s называют *током течения* (рис. XII. 17).

Образование свободного заряда на выходе из капилляра порождает $\mathrm{grad}\,\varphi$ вдоль оси капилляра и, следовательно, встречный объемный ток I_v по всему объему капилляра. Физический смысл I_v заключается в том, что поток ионов одного знака (противоионов) будет все более замедляться, а поток ионов другого знака — ускоряться. Возникающая на концах капилляра разность потенциалов E и ток I_v будут, очевидно, возрастать до тех пор, пока потоки ионов не стаиут равными; при этом установится стационарное состояние $I_v = I_s$ с постоянным *потенциалом течения* E, при $I = 0$.

Задача теории — нахождение количественных выражений для токов I_s и I_v. Для цилиндрического капилляра с радиусом r_0 и длиной l:

$$I_s = 2\pi \int_0^{r_0} u\rho r dr \qquad \text{(XII. 33)}$$

Вводя в уравиение (XII. 33) значения $u(r)$ из уравнений гидродиамики (Навье — Стокса) и $\rho(r)$ посредством уравнеиия Пуассона, можно получить выражение для I_s

$$I_s = \varepsilon\zeta AP/4\pi\eta l \qquad \text{(XII. 34)}$$

где A — эффективная площадь сечения.

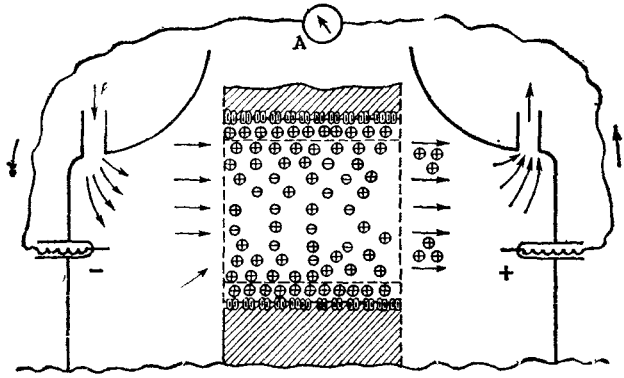


Рис. XII. 17. Схема возникновения потенциала течения через поры диафрагмы или мембраны.

Более простой способ получения уравнения (XII. 34), устанавливающий взаимосвязь электроосмоса и тока течения, основан на использовании термодинамики неравновесных процессов. Как известно, в состояниях, не слишком удаленных от равновесия, потоки прямо пропорциональны обобщенным силам — градиентам, вызывающим эти потоки. Так, поток зарядов (электрический ток) I в отсутствие градиентов температуры и химических потенциалов обусловлен не только grad φ, но и grad P:

$$I = L_{11}\,\mathrm{grad}\,\varphi + L_{12}\,\mathrm{grad}\,P \qquad \text{(XII. 35)}$$

Поток массы раствора Q через любое сечение капилляра пропорционален не только grad P, но и grad φ:

$$Q = L_{21}\,\mathrm{grad}\,\varphi + L_{22}\,\mathrm{grad}\,P \qquad \text{(XII. 36}$$

Коэффициенты пропорциональности L_{ik}, называемые феноменологическими, могут быть прямыми и перекрестными. Прямые коэффициенты — L_{11}, L_{22} — выражают связь между потоком и «основной» силой, его вызывающей. Например, L_{11}, связывающий ток с потенциалом, имеет физический смысл *электропроводности*, L_{22} — *коэффициента фильтрации*.

Перекрестные коэффициенты пропорциональности — L_{21}, L_{12} — характеризуют зависимость потока от других сил, взаимосвязь различных потоков.

Так, второй член уравнения (XII. 35) выражает компоненту тока, обусловленную grad P (при $\psi = 0$), т. е. ток течения I_s. Первый член уравнения (XII. 36) дает при $P = 0$ компоненту потока раствора, обусловленную grad φ, т. е. электроосмотический поток:

$$I_s = L_{12}\,\mathrm{grad}\,P; \qquad Q_{эо} = L_{21}\,\mathrm{grad}\,\varphi \qquad \text{(XII. 37)}$$

Одна из основных теорем термодинамики неравновесных процессов — теорема Онзагера — утверждает *равенство соответствующих перекрестных коэффициентов*:

$$L_{ik} = L_{ki} \qquad \text{(XII. 38)}$$

В нашем случае $L_{12} = L_{21}$, т. е.

$$I_s/Q_{эо} = \mathrm{grad}\,P/\mathrm{grad}\,\varphi \qquad \text{(XII. 39)}$$

Подставляя значение $Q_{эо} = Au_{эо}$ из уравнения (XII. 27) в (XII. 39) и учитывая, что grad $\varphi = X$, а — grad $P = P/l$ (где P — перепад давления на концах капилляра), находим уравнение (XII. 34).

Таким образом, ток I_s пропорционален площади сечения и перепаду давления и обратно пропорционален η и l.

Выражение для встречного тока I_v следует из уравнений (XII.27):

$$I_v = A\kappa E/l \qquad \text{(XII.40)}$$

Для стационарного состояния ($I_s = I_v$) находим *уравнение Гельмгольца — Смолуховского* для потенциала течения:

$$\zeta = 4\pi\eta\kappa E/\varepsilon P \qquad \text{(XII.41)}$$

Определение величины ζ методом потенциала течения по (XII.41) иногда более предпочтительно, чем использование электроосмоса, поскольку не требует приложения внешней э. д. с., вызывающей побочные явления (нагревание, поляризация).

Для измерения используют различные схемы установок [1, с. 79; 3, с. 122]. Важно отметить, что входное сопротивление измерительной схемы должно быть на несколько порядков выше внутреннего сопротивления исследуемого объекта. Обусловлено это тем, что ток, потребляемый схемой I_g, не должен смещать стационарного состояния:

$$I_s = I_v + I_g$$

Необходимо поэтому, чтобы $I_v \gg I_g$ и $I_s \approx I_v$. Этим условиям удовлетворяют современные электронные вольтметры.

Экспериментальные исследования показывают линейную зависимость E от P во всей области ламинарного режима течения и даже для частично турбулентного (вплоть до $\mathrm{Re} \approx 10^4$), что объясняется сохранением ламинарного подслоя у границы раздела фаз. Это обстоятельство еще раз свидетельствует об особой структуре граничных слоев жидкости. Линейность $E(P)$ подтверждает справедливость уравнения (XII.41).

Для определения ζ можно использовать и метод измерения тока течения, а расчет вести по уравнению (XII.34).

Для этих измерений необходима схема с очень малым сопротивлением R_g, подобранным так, чтобы $I_v \ll I_g$ и $I_g \approx I_s$, иначе часть тока, уходящая через раствор (I_v), не будет регистрироваться прибором. Для этой цели пригодны чувствительные низкоомные теневые гальванометры. Поскольку для гетеропористых систем параметры A и l обычно неизвестны, можно преобразовать (XII.34) с учетом (XII.27)

$$\zeta = 4\pi\eta I_s/\varepsilon P \cdot C_d \qquad \text{(XII.42)}$$

где $C_d = \kappa R$ — постоянная сопротивления системы, определяемая экспериментально.

Применение метода тока течения подтвердило существование линейной зависимости между I_s и P, в соответствии с уравнением (XII.42). Значения E и I_s для капиллярно-пористых тел в водных растворах электролитов обычно имеют порядок сотен милливольт или единиц вольт, и, соответственно, 10^{-8}—10^{-10} А на 1 атм.

Измерения потенциалов и токов течения (в принципе и электроосмоса) возможны не только в капиллярах и капиллярных системах, но и на плоских макроповерхностях.

Оригинальные методы измерения разработаны Стритом* и Григоровым [16]**. В первом жидкость с большой скоростью течет радиально через узкую плоскопараллельную щель между двумя дисками, во втором — также радиально растекается тонкой пленкой по открытой поверхности вращающегося диска из непрерывной струи, поступающей на центр диска. Величины E_s или I_s измеряются посредством двух обратимых электродов, помещенных в текущую жидкость в центре и на периферии.

Рассмотренное явление демонстрирует широкую распространенность электрокинетических явлений, выходящих за рамки дисперсных систем и проявляющихся на любой поверхности, несущей ДЭС.

Практическое значение потенциалов и токов течения весьма велико, несмотря на недостаточное еще техническое их применение. Так, при протекании природных вод в земной коре через грунты и горные породы возникают потенциалы течения. Исследование этого «естественного поля» земной коры и его аномалий, обусловленных залеганием проводящих рудных тел, широко используют геофизики для практических целей разведки полезных ископаемых методом естественного поля, для картографии подземных вод, нахождения путей просачивания воды, через плотины и т. д.[3*].

При течении крови через капилляры кровеносной системы возникают потенциалы течения, являющиеся одним из источников возникновения биопотенциалов. Установлено, что один из пиков электрокардиограммы (зубец Q) обусловлен потенциалами течения крови в коронарной системе.

Явление потенциала течения используют в настоящее время для конструкции датчиков, регистрирующих сейсмические колебания и взрывы. Датчик состоит из двух полупространств, разделенных пористой мембраной и заполненных жидкостью (типа рис. XII.9) с электродами, которые выведены на усилитель. Торцы элемента затянуты эластичными пленками. При прохождении ударной волны в направлении оси ячейки возникает мгновенный перепад давления и, следовательно, E, регистрируемый измерительной схемой.

Потенциалы течения возникают и при транспортировке жидкого топлива, в частности, при заполнении резервуаров, цистерн, нефтеналивных судов, бензобаков самолетов и других транспортных средств. При течении топлива по трубам, на концах трубопроводов возникают весьма высокие разности потенциалов. Если величины ζ, определяемые, в основном, величиной η_0, имеют одинаковый порядок для водных растворов и неполярных сред (топливо), то значения κ различаются обычно на 8—10 порядков (для разбавленных водных растворов $\kappa = 1—10^{-3}$ Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$, для жидких топлив $\kappa = 10^{-8} — 10^{-12}$ Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$). Из уравнения (XII.41) следует, что в неполярных средах можно ожидать значений E, превышающих на 8—10 порядков значения, обычные для водных сред, т. е. не милливольты, а сотни и тысячи киловольт. Столь высокие E объ-

* *Street N.* — J. Colloid. Sci., 1963, № 7, p. 496.

** *Левашова Л. Г., Кротова В. В.* — Вестн. ЛГУ, 1969, № 16, с. 139—141; *Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А., Кибирова Н. А.* — Там же, 1973, № 10, с. 121—123.

3* *Семенов А. С.* Электроразведка методом естественного поля. 3-е изд. Л.: Недра, 1980. 446 с.

ясняются тем, что встречный ток I_v, представляющий собой ток утечки, ничтожно мал в практически непроводящих неполярных средах и стационарное состояние может быть достигнуто лишь при больших значениях E.

Такие большие значения потенциалов оказываются часто причиной искровых разрядов, вызывающих взрывы и пожары. Известны случаи грандиозных пожаров на нефтеналивных судах, вызванных потенциалами течения. Следует отметить, что заземление трубопроводов не устраняет опасности, способствуя еще большему разделению обкладок ДЭС, а заземление приемных резервуаров снимает потенциал лишь частично, ввиду медленности стекания зарядов*.

Поэтому разработка способов защиты от пожаров и взрывов направлена в настоящее время на поиски веществ, добавление которых в малых количествах (не нарушающих кондиции топлива) позволяет резко увеличить κ и, следовательно, токи утечки**. К последним относятся ионогенные ПАВ, частично диссоциирующие в неполярных средах.

Потенциал и ток оседания

Рассмотренная выше теория потенциала, возникающего при относительном перемещении фаз, является общей и не зависит от того, с какой фазой связана система отсчета. Поэтому уравнения (XII.34) и (XII.41) описывают также потенциалы и токи, возникающие при оседании частиц дисперсной фазы в жидкой среде. Величина P в этом случае имеет смысл силы тяжести, действующей на частицы. При сферической форме частиц: $f = mg = {}^4/_3\pi r^3 (d - d_0) g\nu l$, где d — плотность; ν — число частиц в единице объема; l — высота столба между электродами. Подстановка f в (XII.41) приводит к следующему выражению для потенциала оседания, полученному Смолуховским:

$$\zeta = \frac{3\eta\kappa X}{\varepsilon r^3 (d - d_0) g\nu} \qquad \text{(XII.43)}^{3*}$$

Использование (XII.43) для нахождения ζ затруднено тем, что реальные системы обычно полидисперсны и не все частицы имеют сферическую форму и, следовательно, величина r, входящая в выражение для ζ, является неопределенной. Кроме того, различие скоростей оседания частиц в таких системах усложняет явление, как и поляризация ДЭС, не учитываемая уравнением (XII.43).

Потенциалы оседания, хотя и не нашли еще промышленного применения, представляют большой практический интерес, так как являются причиной грозовых разрядов в атмосфере (см. гл. XV).

---

* Время релаксации, необходимое для уменьшения E в данной точке в e раз, $\tau = \varepsilon/4\pi\kappa$ имеет порядок секунд и даже десятков секунд для моторных и реактивных топлив, вместо $\tau \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ с для воды.

** *Фридрихсберг Д. А., Жуков А. Н., Щиговский К. Б.* — Вестн. ЛГУ, 1970, № 10, с. 169—172.

3* Вводя массовую концентрацию суспензии $c = \nu m$, можно, исключив r, получить уравнение: $\zeta = 4\pi\kappa X d/\varepsilon g c (d - d_0)$.

В операциях с жидким топливом, например, при отмывке резервуаров и судов струями воды, образуются эмульсии, которые при отстаивании (необходимом для разделения фаз) создают высокие разности потенциалов — это также может явиться причиной пожаров и взрывов.

Рассмотренные нами электрокинетические явления имеют большое практическое значение, а также могут быть использованы для вычисления электрокинетического потенциала ζ.

XII.4. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Значения ζ, найденные различными методами, в подавляющем большинстве случаев хорошо согласуются. Еще в конце XIX в. Саксен подтвердил экспериментально справедливость равенства $E/P = Q_{эо}/I$, вытекающего из сопоставления методов электроосмоса [уравнение (XII.28)] и потенциала течения [уравнение (XII.41)]. В более поздних работах [15, с. 310] было установлено согласие величин ζ, найденных этими методами, а также методами электроосмоса и электрофореза (с поправкой Генри).

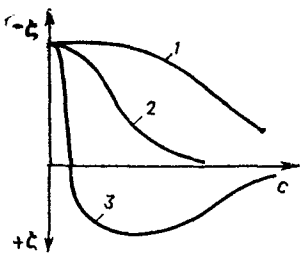
Многочисленные исследования показали, что в одиночных капиллярах и в грубодисперсных капиллярных системах (например, порошковых диафрагмах из кварца, стекла) значение ζ не зависит от геометрических параметров системы — радиуса, длины, формы капилляров (пор) и площади сечения (числа пор). Эти результаты согласуются с физическим смыслом величин ζ. Действительно, ДЭС — однороден по всей длине капилляра, одинаков в каждом капилляре системы. Положение границы скольжения и величина ζ не зависит от степени удаленности противоположной стенки, за исключением случаев перекрытия диффузных слоев в очень узких капиллярах (порах, щелях).

Таким образом, электрокинетический потенциал ζ является одним из важнейших параметров ДЭС — *однозначной характеристикой электрических свойств данной границы раздела.* Поскольку измерения ζ-потенциала весьма широко используют в практике для характеристики тех или иных объектов, необходимо более подробно познакомиться с этой величиной, а также отметить ограничения теории и метода.

Порядок величин ζ в зависимости от состава фаз и концентрации электролита обычно составляет единицы и десятки милливольт.

Зависимость ζ от c в растворах индифферентных электролитов соответствует теоретической для ψ_1 ($\zeta \sim 1/\sqrt{c}$ или $\zeta \sim -\ln c$), за исключением начального участка (малые c), где во многих случаях для 1 — 1-зарядных электролитов наблюдается некоторое увеличение ζ с ростом c. С дальнейшим же увеличением c значение ζ уменьшается в соответствии с теорией (рис. XII.18), кривая *1*).

В растворах ПИ и специфически адсорбирующихся ионов наблюдается более сложная зависимость ζ от c, отражающая рассмотренные выше представления о перемене знака заряда и по-



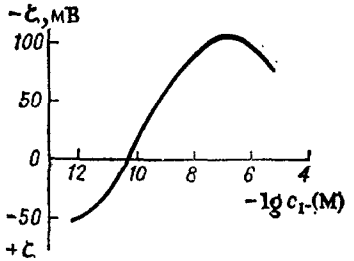


Рис. XII. 18. Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации электролита для одно- (*1*), двух- (*2*) и трех- (*3*) зарядных противоионов.

Рис. XII. 19. Зависимость электрокинетического потенциала от логарифма концентрации ПИ.

тенциалов ДЭС. Здесь следует различать два случая. Изменение потенциалов ДЭС может быть обусловлено процессами, происходящими, как во внутренней обкладке ДЭС, так и во внешней.

Первый случай, подробно рассмотренный в гл. XI, представляет собой адсорбцию иона во внутренней обкладке, обусловленную разностью μ_i в двух фазах.

Например, в системе AgI — I экспериментальная кривая зависимости ζ от $-\lg c_{I^-} = pI$ (рис. XII. 19) отражает теоретическую зависимость ψ_1 от μ_i в растворе; видно, что с ростом c_{I^-} (слева направо) положительные значения ζ (в области $\eta_0 > 0$) уменьшаются вследствие адсорбции I^-, переходят через ИЭТ, возрастают по абсолютному значению в отрицательной области ($\eta_0 < 0$) и далее — уменьшаются с ростом c_i — вследствие сжатия диффузного слоя.

ИЭТ практически определяется как такое значение c_i, при котором $\zeta = 0$. Следует еще раз отметить, что концентрации двух ПИ (I^- и Ag^+) в ИЭТ не равны, их отношение определяется адсорбционными способностями этих ионов или степенью их поверхностной диссоциации.

Термодинамика дает следующее общее выражение, вытекающее из уравнений (XI. 1) и (VI.27, а):

$$RT \ln (c_+/c_-)_{ИЭТ} = W_- - W_+ \qquad (XII. 44)$$

где W_i — работа перевода i-го иона из твердой фазы в раствор *. Это уравнение позволяет оценить разность работ выхода ионов по данным анализа состава раствора в ИЭТ.

Для амфотерных веществ (например, Al_2O_3, белков) получены аналогичные кривые ζ — pH с переходом от $\zeta > 0$ (при малых pH) через ИЭТ к $\zeta < 0$ с ростом pH.

Второй случай изменения знаков ψ_1 и ζ связан с возможностью сверхэквивалентной (специфической) адсорбции противоионов во внешней обкладке под действием дополнительных, не кулоновских (вандерваальсовых) сил. Этой способностью обладают ионы, либо

* Равная, с обратным знаком, адсорбционному потенциалу Φ_i в теории Штерна.

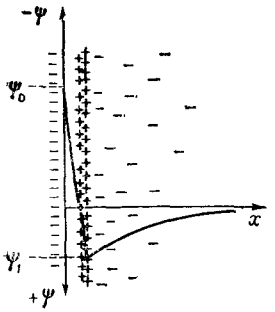


Рис. XII. 20. Распределение ионов и падение потенциала в ДЭС при сверхэквивалентной адсорбции.

поляризующие твердую фазу (например, многовалентные ионы Ce^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+})* либо сложные органические ионы (алкалоиды, ПАВ, красители), поляризованные твердой фазой. В результате ДЭС приобретает сложную трехслойную структуру, схематически изображенную на рис. XII. 20.

При этом ψ_1 изменяет не только значение, но и знак, и $|\eta_1| > |\eta_0|$; согласно принципу электронейтральности в растворе должен быть диффузный слой, образованный избытком коионов. Действительно, изучение электрокинетических явлений в этих системах показывает, что частицы, первоначально заряженные отрицательно, начинают двигаться к отрицательному полюсу, например, частицы кварца в растворах $AlCl_3$. Роль внутренней обкладки в этом случае выполняет слой противоположно заряженных адсорбированных противоионов (*слой Штерна*). Измеренный потенциал границы скольжения $\zeta > 0$, и, следовательно $\psi_1 > 0$. Кривые $\zeta - c$ переходят через ИЭТ ($\zeta = 0$) с переменой знака (рис. XII. 18, кривая *3*).

Таким образом, ζ-потенциал, составляя часть межфазного потенциала $\Delta\zeta$, отличается от $\Delta\varphi$ не только значением, но иногда и знаком.

Сопоставление величин ζ и $\Delta\varphi$ на одном объекте было проведено в классических работах Фрейндлиха и его школы (1925 г.); величину $\Delta\varphi$ на границе стекло — раствор электролита измеряли при помощи стеклянного электрода, ζ на той же границе — методом потенциала течения. Для растворов солей с катионами различного заряда было установлено, что ζ существенно и по-разному изменяется с ростом (при pH = const) c (рис. XII. 18), тогда как $\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + RT/\mathcal{F} \ln a_i$ почти не изменяется. Однако ион H^+, потенциалопределяющий для стекла ион, резко изменяет $\Delta\varphi$ (на 58 мВ на единицу $\lg c$), обуславливая различие между ПИ и другими специфически адсорбирующимися ионами.

Более подробные исследования зависимости φ [15, с. 320] подтверждают выводы Фрейндлиха.

Следовательно, величина ζ не только в простых, но и в сложных случаях хорошо отражает закономерности $\psi_1 = \psi_1(c)$.

Популярность методов определения ζ и использования этой величины при решении самых разнообразных задач, часто без учета исходных положений теории ДЭС (плоский слой, отсутствие перекрытия диффузных слоев в порах и др.), заставляет (как и в случае теории БЭТ) провести критический анализ теории электрокинетических явлений. Согласие различных методов вычисления ζ не доказывает истинности находимых значений, поскольку эти методы не являются независимыми — все они базируются на одном

* Существует также представление, что адсорбируются продукты гидролиза этих ионов, см., например, *Matijvić E.* — J. Coll. Interf. Sci., 1973, v. 43, № 2, p. 217—245.

фундаменте (уравнение Пуассона — Больцмана, гидродинамики, закона Ома и др.).

Во все уравнения Гельмгольца — Смолуховского одинаковым образом входит группа параметров, значения которых в области ДЭС теряют свою определенность. Например, значения ε, η и κ, входящие в (XII.41), хорошо известны и вполне однозначны для объемной жидкой фазы — воды или раствора электролита. Однако в области ДЭС возможно изменение этих величин, появление зависимости их от координаты x, нормальной к поверхности раздела. Рассмотренная теория не учитывает этих изменений и для вычисления ζ приходится, за неимением лучшего, использовать табличные данные, существующие для объемных фаз без учета поверхностного слоя, внося тем самым ошибки, одинаковые для всех методов.

Эти ошибки могут быть существенными. Так, измерения емкости приводят, на основе вычисления по (XII.19), к значениям $\varepsilon = 3$ для плотного слоя (Фрумкин), тогда как в равновесном водном растворе $\varepsilon = 80$ [13].

Оценка ошибок вычисления ζ, проведенная в работе Ликлема и Овербека*, показала, однако, что при $\zeta = 100$ мВ погрешность в значениях ε и η не превышает 5%, снижаясь с уменьшением ζ. Эти благоприятные для применения теории выводы показывают, что в области диффузной части ДЭС, за пределами первого слоя ионов, значения ε и η близки к таковым в объеме раствора.

Что же касается величины κ, то, очевидно, что для правильного расчета ζ необходимо ввести в уравнение (XII.34) и (XII.41) фактическое (усредненное) значение удельной электропроводности раствора, заполняющего капилляр или поры капиллярной системы. Она оказывается большей, особенно в тонких порах, чем в окружающем и равновесном с ним свободном растворе, за счет проводимости избыточных ионов ДЭС. Этот вклад, называемый *поверхностной проводимостью*, оказывается в высокодисперсных капиллярных системах настолько существенным, что вычисления ζ, сделанные без его учета, во многих случаях теряют всякий смысл. Рассмотрим подробнее изменения свойств капиллярных систем, связанные с существованием ДЭС.

XII.5. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАПИЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Понятием «капиллярные системы» объединяют капиллярно-пористые тела, мембраны, образованные в результате упаковки порошков и зерен, капиллярные блоки, горные породы, почвы и другие связнодисперсные системы, характеризующиеся твердым каркасом, пронизанным системой открытых пор, заполненных (частично или целиком) раствором электролита. Эти поры произвольной формы и структуры мы будем называть капиллярами.

* *Lyklema I., Overbeek Th. G.* — J. Colloid Sci., 1961, v. 16, № 5, p. 501—519.

В капиллярных системах граничные слои жидкости с измененными свойствами составляют значительную долю от объемной фазы, а иногда и всю жидкую фазу (в случае перекрывания поверхностных слоев). В этих условиях важно изучить электроповерхностные свойства, имеющие существенное значение не только для теории ДЭС, но и для практики — электрокинетические свойства капиллярных систем*.

К электрокинетическим свойствам мы относим ζ-потенциал, поверхностную проводимость и изменения чисел переноса ионов в капиллярных системах. В СССР основателем исследования этой области в связи с задачей водоочистки и другими практическими запросами явился Жуков (ЛГУ).

ζ-Потенциал

Значение ζ-потенциала не зависит (см. раздел XII. 4) от радиуса капилляра r в условиях нормального развития диффузного слоя, не осложненного кривизной поверхности и взаимодействием его с другими участками (например, с диффузным слоем на противоположной стенке щелевидного капилляра), т. е. перекрыванием диффузных слоев.

Однако в ряде исследований, проведенных на капиллярных системах (Уайт, Жуков и Крюков, Григоров и другие), было установлено, что величины Q/I и E/P (и, следовательно, вычисляемые по ним значения ζ) заметно снижаются с уменьшением r в области тонких пор (рис. XII. 21, *а*, кривые *2*). Такое аномальное уменьшение вычисленной по уравнениям (XII. 28) и (II. 41) величины ζ в области малых r, как и в области малых c (рис. XII. 21, *б*, кривая *2*), объясняется главным образом тем, что для расчетов исполь-

* Тесная связь этих свойств с *адсорбцией* ионов в капиллярных системах позволяет для описания этой связи ввести обобщающий термин: *электроповерхностные свойства*. Термин «капиллярная система» в последние годы все чаще заменяется термином «мембрана».

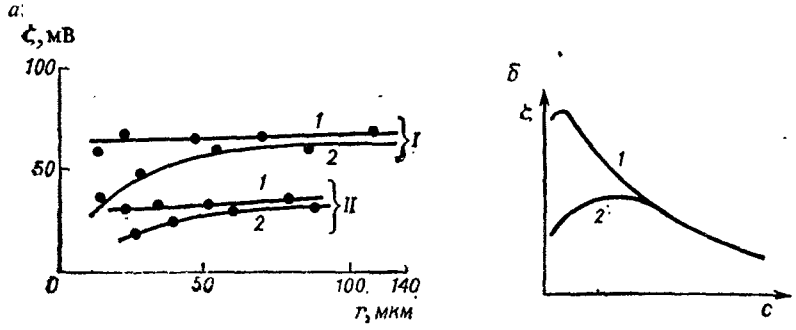


Рис. XII. 21. Влияние поверхностной проводимости на зависимость электрокинетического потенциала кварца (I) и корунда (II) в 10^{-1} н. растворе KCl от радиуса пор [3, с. 121] (*а*) и концентрации KCl (*б*):
1 — ζ; *2* — ζ°.

зовались табличные значения κ_v для свободного раствора без учета поверхностной проводимости, изменяющей фактическую величиину κ в поровом растворе. Рассмотрим подробнее эти изменения.

Поверхностная проводимость

В результате адсорбции ионов суммарная концентрация их в подвижной части ДЭС превышает таковую в окружающем свободном ратворе ($2c_0$). Согласно уравнению (XII.5), избыток противоионов превышает (по абсолютной величине) недостаток коионов. В этом случае, если подвижности ионов близки между собой (и тем более, если $u_+ > u_-$), возникает добавочная электропроводность κ_s, обусловленная поверхностным избытком ионов и называемая поверхностной проводимостью. Следует подчеркнуть, что величина κ_s, определенная таким образом, отнюдь не является удельной электропроводностью поверхностного слоя, а представляет собой избыток κ, усредненный, как бы «размазанный» по всему объему капилляра.

Таким образом, удельная электропроводность порового раствора κ слагается из объемной электропроводности κ_v и поверхностной проводимости κ_s:

$$\kappa = \kappa_v + \kappa_s \qquad \text{(XII.45)}$$

Вводя фактическое значение $(\kappa_v + \kappa_s)$ вместо κ_v в уравнения (XII.29) и (XII.41), находим исправленное значение электрокинетического потенциала

$$\zeta = \zeta^\circ \frac{\kappa_v + \kappa_s}{\kappa_v} \qquad \text{(XII.46)}$$

где ζ° — неисправленное значение.

Используя далее коэффициент эффективности, равный отношению фактической κ порового раствора к κ_v

$$\alpha = (\kappa_v + \kappa_s)/\kappa_v \qquad \text{(XII.47)}$$

получим

$$\zeta = \alpha\zeta^\circ \qquad \text{(XII.48)}$$

В системах, где ионы ДЭС составляют малую долю от всех ионов, содержащихся в поровом растворе, $\alpha \approx 1$. С увеличением дисперсности и s_0 (рост κ_s), а также с разбавлением раствора (уменьшением κ_v) доля избыточных ионов ДЭС в общем количестве подвижных ионов возрастает и α увеличивается, достигая во многих случаях весьма высоких значений ($\alpha > 10$).

Поэтому учет поверхностной проводимости особенно важен в области малых значений r и c. Исправление ζ посредством умножения значений ζ°, вычисляемых по (XII.28) и (XII.41), на α, определяемую экспериментально, приводит к устранению аномалий ζ в широком диапазоне. Так, «исправленные» значения ζ почти не изменяются с r (см. рис. XII.21, *а*, кривая *1*) и монотонно возрастают с разбавлением, в согласии с теорией (рис. XII.21, *б*, кривая *1*).

Следует отметить, что в области очень малых значений c и r при $r \leqslant \delta$, подобное исправление оказывается недостаточным. В этой области приобретают значение такие факторы, как кривизна ДЭС (рассмотренная нами теория относилась к плоскому слою, $r \gg \delta$) и перекрывание диффузных слоев (при соизмеримости δ и r).

Для учета этих факторов необходимо ввести поправки, аналогичные рассмотренным при электрофорезе (также в области $r < \delta$), однако подобная теория для капиллярных систем еще далека от завершения.

Величину κ порового раствора определяют экспериментально в первом приближении* путем измерения электросопротивления системы (R_m) в исследуемом и в контрольном (обычно в 0,1 н. или в 1 н.) растворе, где $\kappa_v^0 \gg \kappa_s^0$ и $\alpha = 1$. Из данных, полученных для контрольного раствора (R_m^0, κ_v^0), находят постоянную сопротивления капиллярной системы $C_m = \kappa_v^0 R_m$, которую далее используют для нахождения κ и α в исследуемом растворе:

$$\kappa = C_m/R_m; \qquad \alpha = C_m/R_m\kappa_v \tag{XII.49}$$

Таким образом, при всех измерениях ζ в области малых r и c (практически, при $r/\delta < 10$) необходимо вводить поправку на поверхностную проводимость, без которой вычисления ζ теряют всякий смысл.

Для характеристики поверхностной проводимости, независимой от геометрических параметров (дисперсности), используют величину удельной поверхностной проводимости K_s, отнесенной к единице площади ДЭС**. Так, избыточная проводимость L_s капилляра единичной длины, обусловленная ионами ДЭС, может быть выражена либо через $\kappa_s A$, либо через $K_s B$, где A — площадь сечения, а B — периметр капилляра. Отсюда находим связь между κ_s и K_s

$$K_s = \kappa_s \cdot A/B \tag{XII.50}$$

или для капилляров цилиндрической формы:

$$K_s = \kappa_s \cdot r/2 \tag{XII.50а}$$

Значение K_s мало изменяется с c (как и κ_s[3*]), и, в отличие от κ_s и α, не зависит от r, что подтверждается экспериментально. Значения K_s по порядку величины обычно близки к 10^{-9} Ом$^{-1}$. Из уравнений (XII.47) и (XII.50а) вытекает соотношение

$$\alpha = 1 + (2K_s/\kappa_v r) \tag{XII.51}$$

выражающее зависимость α от r и c (пропорциональной κ_v в области разбавленных растворов).

---

* О трудностях, связанных с определением κ в гетеропористых системах, см. [15, с. 184], а также: *Дерягин Б. В., Духин С. С.* — Коллоидн. ж., 1969, т. 31, № 3, с. 350—358.

** K_s определяют как проводимость избыточных ионов, содержащихся в столбе раствора, с основанием 1 см^2 поверхностного слоя и бесконечной высотой (при этом избыток коионов $\Gamma_i < 0$).

[3*] Сжатие диффузного слоя мало изменяет подвижность ионов [3, с. 216].

Наряду с корректировкой значений ζ-потенциала, исследование поверхностной проводимости представляет и самостоятельный интерес для теории ДЭС.

Допустим, что в растворе электролита, обладающего сопротивлением R_h, между двумя электродами помещена мембрана (пористая перегородка), находящаяся в равновесии с тем же раствором. При этом, в отсутствие κ_s (при $r \gg \delta$) сопротивление R_h увеличится до R_m, вследствие замены части проводящего раствора непроводящим скелетом твердой фазы. Это изменение можно характеризовать при помощи коэффициента структурного сопротивления

$$\beta = R_m/R_h \qquad \text{(XII. 52)}$$

показывающего, во сколько раз возрастает R при замене раствора мембраной. В случае же высокодисперсных систем *увеличение* R в β раз при такой замене будет сопровождаться *уменьшением* R в α раз, обусловленным поверхностной проводимостью:

$$R_m/R_h = \beta/\alpha \qquad \text{(XII. 53)}$$

Поскольку β не зависит от c, а α растет с уменьшением c и r, можно путем разбавления раствора или диспергирования достигнуть условия $\alpha > \beta$, при котором $R_m < R_h$. В этом случае замена раствора на равновесную с ним мембрану с непроводящим скелетом не только не увеличит, но *уменьшит* сопротивление системы. Это парадоксальное явление, исследованное подробно в ЛГУ [3, с. 181], получило название «капиллярной сверхпроводимости».

Значение этого явления можно иллюстрировать примером, связанным со строительством сооружений. Для оценки усадки грунта в процессе его уплотнения под нагрузкой был разработан метод, основанный на существовании пропорциональности между сопротивлением грунта R_m (измеряемым специальным датчиком, заложенным под основание сооружения) и объемной долей дисперсной фазы φ. Во многих случаях эта пропорциональность действительно наблюдалась, однако для ряда грунтов были обнаружены аномалии, выражавшиеся в уменьшении R_m с ростом φ. Экспериментальные данные, полученные для различных c, представляют собой веер кривых $R_h/R_m - \varphi$ (рис. XII. 22). Верхняя часть рис. XII. 22 — область «капиллярной сверхпроводимости», где наблюдается аномальная зависимость R_m от φ. Горизонтальная прямая отвечает условию изопроводимости ($\alpha = \beta$), в котором R_m равно R_h и почти не зависит от объемной доли дисперсной фазы. Выражая величины α и β в виде функций от φ, при заданных значениях K_s и s_0 удалось получить уравнения *, согласующиеся с экспериментальными данными и позволяющие вычислить зависимость R_m от φ во всем диапазоне засоленности природных грунтов, а также найти условия изопроводимости.

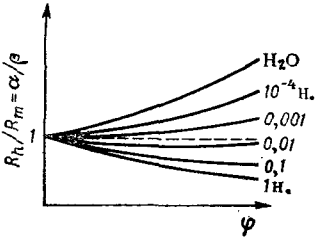


Рис. XII. 22. Зависимость относительного сопротивления от объемной доли твердой фазы в растворах различной концентрации.

* *Фридрихсберг Д. А., Большакова Ю. С., Липшиц П. С.* — Коллоидн. ж., 1960, т. 22, № 3, с. 357—366; *Барковская Ю. Б., Жарких Н. И., Дудкина Л. М.* — Там же, 1982, т. 44, № 5, с. 645—653.

Поверхностную проводимость (как видно из приведнного выше примера) необходимо учитывать во всех измерениях электросопротивления грунтов и горных пород, широко используемых в инженерной геологии, грунтоведении, георазведке для оценки пористости, структуры и других свойств этих объектов.

Большой интерес представляет совместное исследование κ_s и адсорбции ионов, позволяющее провести оценку неизвестных величин подвижностей противоионов u_s в ДЭС, поскольку в первом приближении

$$\kappa_s = z\mathcal{F}x^* u_s \qquad \text{(XII. 54)}$$

где x^* — обменная способность, отнесенная, как и κ_s, к единице объема порового раствора и характеризующая, таким образом, избыточную концентрацию противоионов; $u_s = u_s/X$ — электрохимическая подвижность иона, т. е. скорость в единичном поле — $(X = 1)$.

Проведенные в ЛГУ исследования * показали, что подвижность ионов красителей, адсорбированных специфически (слой Штерна), практически равна нулю, подвижность противоионов на поверхности силикатов и окислов несколько понижена, а на поверхности ионных кристаллов ($BaSO_4$) — $\approx$ 100 % от подвижности этих ионов в растворе u_v. Это различие может быть связано с существованием гелеобразного слоя на силикатной поверхности.

Большой интерес для теории ДЭС представляет сопоставление величин K_s, вычисленных из ζ по теории Гуи, через η_0 с найденными из измерений сопротивления [см. уравнения (XII. 49) и (XII. 51)]. Приписывая всю поверхностную проводимость избытку противоионов, можно записать **:

$$K_s = \eta_0 u_s \qquad \text{(XII. 55)}$$

Расчеты, проведенные различными авторами, показали, что вычисленные K_s (даже при условии $u_s = u_v$) оказываются значительно (почти на порядок) меньшими, чем экспериментальные.

Аналогичные расхождения наблюдаются между величинами ζ и ψ_1 или между *электрокинетическим зарядом* η_0, вычислением по (XII. 11а) с подстановкой ζ вместо ψ_1, *подвижным* зарядом, найденным из (XII. 51) и *адсорбционным* зарядом (XII. 55) ($\eta_0 = z_i\mathcal{F}\Gamma_i$) для целого ряда систем. Это позволило выдвинуть представление о пристенном слое ионов, гидродинамически неподвижных (не участвующих в электрокинетических явлениях), но обладающих подвижностью в переменном электрическом поле. Это могут быть ионы, находящиеся в ближайшем к поверхности слое жидкости с повышенной вязкостью [не учтенной в классической форме уравнения Гуи (XII. 11, а)], ионы во впадинах шероховатой поверхности, ионы приповерхностного слоя твердой фазы — подвижные ионы в гелеобразном слое, подвижные дефекты кристаллической решетки и др.

Таким образом, поверхностная проводимость представляет существенный интерес не только для правильного вычисления ζ-потенциала, но и в качестве самостоятельной характеристики кинетических свойств всех ионов, составляющих внешнюю обкладку ДЭС.

---

* *Фридрихсберг Д. А., Герасимова Н. Г., Попкова Л. П.* — Коллоидн. ж., 1960, т. 22, № 4, с. 490—496; *Фридрихсберг Д. А., Барковский В. Н.* — Там же, 1964, т. 26, № 6, с. 722—729; *Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А.* — Acta Polymerica, 1980, Bd. 31, № 8, S. 522—526.

** Более точное выражение дается в работах Бикермана, см. [15, с. 328].

Перенос ионов и концентрационная поляризация

В постоянном электрическом поле происходит направленный перенос ионов, как в свободном растворе, так и в растворе, заполняющем поры капиллярной системы. Согласно закону Фарадея, общее количество перенесенного вещества (в г-ион) равно: $m = q/z\mathcal{F}$, где q — количество электричества. Для каждого вида ионов поток пропорционален доле их участия в переносе электричества n_i; эта доля называется числом переноса иона:

$$m_i = q/z\mathcal{F} \cdot n_i \qquad \text{(XII. 56)}$$

По определению:

$$\sum m_i = m; \qquad \sum_i n_i = 1 \qquad \text{(XII. 57)}$$

Число переноса определяется как доля электричества, переносимая данным видом ионов, или как отношение парциального тока к общему

$$n_i = I_i/I = z_i c_i u_i / \sum_i z_i c_i u_i \qquad \text{(XII. 58)}$$

где u_i — скорость движения иона в электрическом поле.

Для бинарного симметричного электролита в свободном растворе $(c_+^0 = c_-^0)$:

$$n_+^0 = u_+^0/(u_+^0 + u_-^0); \qquad n_-^0 = u_-^0/(u_+^0 + u_-^0) \qquad \text{(XII. 59)}$$

В порах капиллярной системы

$$n_+ = c_+u_+/(c_+u_+ + c_-u_-); \qquad n_- = c_-u_-/(c_+u_+ + u_-c_-) \qquad \text{(XII. 60)}$$

где c_i — средние по сечению значения концентрации ионов.

В случае отрицательно заряженных систем $c_+ > c_-$ и, следовательно, если подвижности ионов или их отношение не изменяются существенно при переходе от свободного раствора к поровому, $n_+ > n_+^0$.

Если ионы поверхностного слоя (ДЭС) составляют заметную долю от всех ионов в капиллярной системе, следует выяснить изменение чисел переноса $\Delta n_i = n_i - n_i^0$ в системе (по сравнению со свободным раствором), обусловленное неравным участием ионов ДЭС в переносе электричества. Число переноса противоиона (а с ним — и Δn) увеличивается с ростом доли участия поверхностного избытка в переносе, т. е. с уменьшением r и c. Очевидно, что n_+ может изменяться от n_+^0 до 1 (при $c_+ \gg c_-$), а Δn — от 0 до $(1 - n_+^0) = n_-^0$.

Следовательно, величина Δn, как и α, характеризует долю участия ДЭС в ионных потоках. Уравнения, связывающие Δn и α, были получены в работах ЛГУ [3, с. 191].

Способность изменять числа переноса характерна не только для гетерогенных капиллярных систем, но и для гомогенных мембран, изготовленных из ионообменных смол. В них электричество

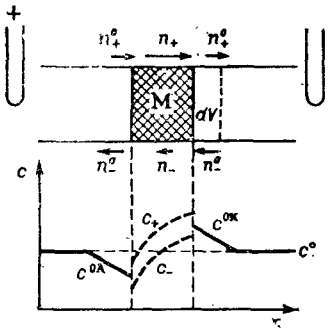


Рис. XII. 23. Схема, иллюстрирующая изменение чисел переноса ионов в системе: мембрана — раствор электролита (вверху) и концентрационные профили при прохождении тока (внизу).

переносится практически целиком подвижными противоионами ($n_+ \approx 1$), тогда как фиксированные в матрице ионы (анионы в нашем случае) не участвуют в переносе. В этих системах наблюдается также избыточная проводимость (обусловленная высокой концентрацией ионов), аналогичная κ_s. Поскольку способность изменять κ и n приводит к следствиям, единым для обоих классов систем, мы объединим их в дальнейшем изложении общим термином «мембраны».

Мембраны, изменяющие n_i, называются электрохимически активными или ионоселективными. Тогда, когда в переносе участвуют только противоионы ($n_i = 1$, подвижные ионы другого знака отсутствуют), говорят об идеальной электрохимической активности (или селективности) мембран.

Основное следствие способности мембран к изменению n_i — изменение концентраций ионов в растворах, соприкасающихся с мембраной, при прохождении через систему постоянного тока.

Рассмотрим отрицательно заряженную мембрану (М), разделяющую растворы одинаковой концентрации c^0 (рис. XII. 23). При прохождении тока в элемент dV объема катодного раствора на границе с мембраной поступает $m_+ = (q/z\mathcal{F})n_+$ катионов из мембраны и уходит из него в сторону катода $m_+^0 = (q/z\mathcal{F})n_+^0$. Баланс катионов в этом слое составит:

$$\Delta m_+ = (q/z\mathcal{F})\,\Delta n_+ > 0 \qquad \text{(XII. 61)}$$

Такое же значение составит и баланс анионов в этом слое, поскольку из растворов поступает $m_-^0 = (q/z\mathcal{F})n_-^0$, а уходит в мембрану $m_- = (q/z\mathcal{F})n_-$; $\Delta m_- = -(q/z\mathcal{F})\Delta n_- = (q/z\mathcal{F})\Delta n_+ > 0$, поскольку $-\Delta n_- = \Delta n_+$, согласно (XII. 57). Равенство $\Delta m_+ = \Delta m_-$ соответствует принципу электронейтральности.

Таким образом, в *растворе с катодной стороны* (в общем случае, со стороны, принимающей противоионы) после прохождения тока наблюдается *увеличение концентрации раствора,* с *анодной* стороны (посылающей противоионы) — *уменьшение* c*; это легко доказывается посредством аналогичных рассуждений. Определяя аналитически изменения Δm_i в растворах, можно по (XII. 61) найти Δn экспериментально. В работах ЛГУ была подтверждена теоретическая зависимость Δn от r и c для ряда капиллярных систем [3].

Отметим, что изменения концентрации в тонких слоях раствора на границах с мембраной оказываются весьма значительными и

* Так, на анодной стороне наблюдаются изменения c вплоть до тысячекратного, и сопротивление анодной пленки раствора может возрастать в процессе прохождения тока до очень больших значений.

изменяют, вследствие диффузии, концентрационные профили внутри мембраны (прерывистая линия на рис. XII.23).

Рассмотренные явления весьма существенны для процесса электродиализа. Электродиализ — это диализ (см. гл. II) коллоидных растворов в электрическом поле, широко используемый для очистки их от электролитов, а также для удаления электролитов из воды, с целью ее опреснения, и извлечения ионов из промышленных стоков.

Рассмотрим классическую схему трехкамерной ячейки для электродиализа (рис. XII.24). Пусть все три камеры, разделенные двумя мембранами, заполнены одним и тем же раствором электролита (KCl). Если мембраны не изменяют n_i, очевидно, что прохождение тока не изменит c в средней камере. В случае же электрохимически активных мембран с различным знаком заряда, расположение их по схеме *а* приведет к очистке раствора в средней камере от электролита, тогда как обратное расположение (схема *б*) — к увеличению концентрации соли в средней камере.

Способность изменять числа переноса ионов является важнейшим параметром мембран. В настоящее время для электродиализа применяют мембраны, изготовленные из катионитов (МК-40 и др.), и анионитов (МА-40 и др.), обладающие практически униполярной проводимостью, с $n_i = 1$ для противоиона (идеально селективные). При помощи электродиализа удается довести содержание ионов в воде (например, речной) или в коллоидном растворе до 10^{-5} — 10^{-6} н. Теоретическое и экспериментальное исследование электродиализа проведено в работах Жукова, Григорова и Марковича — авторов первой отечественной опреснительной установки [3, с. 272]. В настоящее время широко применяют многокамерные проточные промышленные установки.

Электродиализ применяют также для удаления солей из концентрированных суспензий и паст (например, глинистых), грунтов, минералов и других объектов.

Электрохимическая активность живых тканей представляет значительный интерес в связи с переносом ионов в организме, как под действием внешних полей, так и в процессах обмена веществ, изменения проницаемости тканей, их возбуждения, проведения нервных импульсов и др., связанных с биопотенциалами. Так, числа переноса ионов в коже определяют эффективность ионофореза — метода введения лекарственных веществ в организм человека через кожу постоянным током, широко применяемого в медицинской практике. Коллоидно-химическое исследование ионофореза в работах Цыгир и Фридрихсберга позволило установить основы

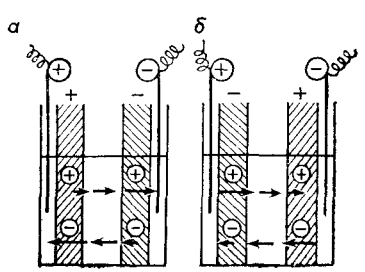


Рис. XII. 24. Схемы электродиализа при различном расположении мембран:

а — очистка средней камеры от электролита; *б* — концентрирование в средней камере.

дозировки и повысить эффективность процесса путем применения ионообменных мембран *.

Изменение концентраций электролита в результате прохождения тока через тонкопористые системы, представляющее собой концентрационную поляризацию, приводит к возникновению вторичных э. д. с., медленно спадающих после выключения первичного поля. В рассмотренном выше примере (рис. XII.23) возникают ионные потоки, обусловленные диффузией, через мембрану — из катодного раствора в анодный. При этом поток противоионов (пропорциональный c_+u_+) превышает поток коионов, в результате чего в анодном растворе возникает свободный положительный заряд, в катодном — отрицательный. Возникающая э. д. с., называемая мембранным потенциалом (см. гл. XVI), создает поле, выравнивающее ионные потоки.

Поляризация на границах мембран с растворами (граничная поляризация), исследованная в работах Сидоровой и Фридрихсберга **, играет большую роль в электроосмосе, электродиализе и переносе ионов через капиллярные системы. Показано, кроме того, что диффузия электролита в процессе поляризации приводит к значительному увеличению концентрации его в порах («отравлению» мембраны)[3*].

Подобная же поляризация (возникновение локальных $\operatorname{grad} c$ и $\operatorname{grad} \varphi$) происходит и внутри капиллярной системы, на микроучастках контакта структур, обладающих различными значениями n_i (узких щелей и более широких полостей). Это явление имеет большое значение в биологических процессах, а также и в методе «вызванной поляризации», широко используемом геофизиками для разведки руд. В этом методе, на участок земной коры накладывают постоянное поле, а затем измеряют во времени вторичную э. д. с., спадающую после его выключения. Не входя в детали, отметим, что исследования поляризации ионопроводящих пород, проведенные в ЛГУ [4*], позволили на основе рассмотренных представлений о вторичных э. д. с., возникающих в результате изменений n_i и c_i, установить количественные закономерности явления, подтвержденные экспериментально на модельных системах.

В заключение следует сказать, что изменение чисел переноса ионов свойственно не только рассмотренным гетерогенным и гомогенным мембранам с непрерывным жестким каркасом, но характерно и для суспензий, золей, эмульсий, являясь таким образом свойством, общим для дисперсных систем, как показано в работах Григорова [16, с. 149].

---

* *Цыгир Е. Н., Макеева К. В., Фридрихсберг Д. А.* — В кн.: Электроповерхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1972, с. 83—87.

** Там же, с. 70—82.

3* *Сидорова М. П., Сутягин Е. И.* — Вестн. ЛГУ, 1964, № 22, с. 83—88; *Сидорова М. П., Авдеева Л. С., Фридрихсберг Д. А.* — В кн.: Исследования в области поверхностных сил/Под ред. Б. В. Дерягина. М.: Наука, 1967, с. 412—420.

4* *Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А.* — Вести. ЛГУ, 1961, № 4, с. 57—69.

Таким образом, во всех процессах, связанных так или иначе с прохождением тока через увлажненные пористые тела, диафрагмы, мембраны и другие дисперсные системы, следует учитывать происходящие изменения поля, концентрации и сопротивления, обусловленные изменениями чисел переноса ионов в дисперсных системах.

Наложение давления на систему, где мембрана разделяет два раствора, также создает поле сил, порождающих потоки через мембрану. Силовое поле неизбежно вызывает поляризацию в высокодисперсных системах как электрическую (индуцированные диполи), так и концентрационную. Аналогично электродиализу, где поле порождает поток электричества (электрический ток), наложение давления создает поток массы жидкости (фильтрацию) и вызывает концентрационную поляризацию. Потенциал течения выравнивает ионные потоки противоионов и коионов (стр. 201), но они отстают от потока растворителя, происходит задержка электролита перед входом в мембрану, разбавление на выходе, и профиль концентрации становится сходным с представленным на рис. XII. 23, если внешнее поле отсутствует, а фильтрационный поток направлен справа налево. Явление задержки электролита при фильтрации через мембрану называется гиперфильтрацией или обратным осмосом (поскольку давление направлено навстречу возникающему осмотическому потоку) и приобретает огромное, все возрастающее значение для опреснения природных вод (см. гл. XVIII).

Одна из причин задержки ионов — внутреннее электрическое поле самой мембраны, обусловленное ДЭС (в гетерогенных системах) или системой фиксированных зарядов (в гомогенных). Это поле, уменьшая вследствие отрицательной адсорбции c_- (рис. XII. 5, *b* и XII. 23) и число переноса коионов, задерживает их поток, а с ним и поток противоионов (согласно принципу электронейтральности). Действительно, устранение внутреннего поля в условиях ИЭТ прекращает эффект задержки, как показала работа Сидоровой и Ермаковой (ЛГУ) *.

Другая причина — различие коэффициентов распределения растворенного вещества и растворителя в матрице мембраны, порождающее различие скоростей диффузии компонентов, если перенос осуществляется по диффузионному механизму.

Приведенных примеров (поляризация при электродиализе, обратном осмосе, эффект релаксации в электрофорезе и др.) достаточно для следующего утверждения: *кинетические процессы, протекающие в зонах ДЭС, неизбежно сами влияют на структуру и свойства ДЭС* (обратная связь), изменяя ее, и рассмотренный выше «классический» режим электроповерхностных явлений должен быть дополнен представлениями о «поляризационном» режиме, ибо этими, более общими представлениями в настоящее время во многих случаях нельзя пренебречь.

XII.6. ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ ДВОЙНОЙ СЛОЙ

Наряду с числами переноса, характеризующими электрохимическую активность мембраны в целом, полезно ввести представления о числах переноса ионов в ДЭС отдельной коллоидной частицы или капилляра. Эти числа переноса характеризуют долю участия противоионов в поверхностном токе, их относительный вклад в удельную поверхностную проводимость K_s. Связь

* *Фридрихсберг Д. А., Сидорова М. П., Ермакова Л. Э.* — В кн.: Мембранные процессы разделения жидких и газовых смесей. Тр. МХТИ им. Менделеева, 1982, вып. 122, с. 33—79.

плотности поверхностного тока i_s с поверхностной удельной проводимостью точно такая же, как связь плотности объемного тока с удельной объемной проводимостью

$$i_s = K_s X_s \qquad \text{(XII. 62)}$$

где X_s — тангенциальная составляющая электрического поля в ДЭС.

Количественно эти числа переноса могут быть охарактеризованы, как отношение парциального поверхностного тока к общему поверхностному току

$$n_{s\,i} = I_{s\,i}/I_s = K_{s\,i}X_s/K_s X_s = z_i \Gamma_i u_{s\,i} / \sum z_i \Gamma_i u_{s\,i} \qquad \text{(XII. 63)}$$

где $u_{s\,i}$ — скорость тангенциального движения ионов i-го сорта ДЭС в поле X_s; Γ_i — величины адсорбции противоионов и коионов.

В общем случае количественное рассмотрение парциальных удельных поверхностных проводимостей осложняется возможностью транспорта ионов не только по слою Гуи, но и по слою Штерна. Это означает, что произведения в формуле (XII. 63) следует разбивать на сумму подобных членов, характеризующих относительные вклады слоя Гуи, и, соответственно, слоя Штерна. Однако иногда либо подвижность противоионов в слое Штерна, либо их содержание в нем могут быть относительно малы, и тогда $n_{s\,i}$ легко выразить через потенциал ψ_1.

Для этого можно представить величины адсорбции противоионов Γ_+ и коионов Γ_- через концентрации и потенциал ψ_1, пользуясь (XII. 5):

$$\Gamma_i = \int_d^\infty [c_i(x) - c_{i\,0}]\,dx = c_{i\,0} \int_d^\infty \exp(-\tilde{\psi})\,dx \qquad \text{(XII. 64)}$$

Замена переменной x на $\tilde{\psi}_1/2$ с последующим интегрированием приводит [13, с. 113] к выражениям:

$$\Gamma_+ = \frac{1}{z\mathcal{F}} \sqrt{\frac{\varepsilon RTc}{2\pi}} [\exp(-\tilde{\psi}_1/2) - 1] \qquad \text{(XII. 65)}$$

$$\Gamma_- = \frac{1}{z\mathcal{F}} \sqrt{\frac{\varepsilon RTc}{2\pi}} [\exp(\tilde{\psi}_1/2) - 1] \qquad \text{(XII. 66)}$$

Упрощение достигается путем подстановки (XII. 21)

$$\Gamma_+ = 2c\delta [\exp(-\tilde{\psi}_1/2) - 1] \qquad \text{(XII. 65а)}$$

$$\Gamma_- = 2c\delta [\exp(\tilde{\psi}_1/2 - 1)] \qquad \text{(XII. 66а)}$$

Различие знаков Γ_+ и Γ_- отражает тот факт, что противоионы в ДЭС находятся в избытке, коионы — в дефиците. При больших $\tilde{\psi}_1$ (практически при $\tilde{\psi}_1 > 1$—2), $n_- \ll n_+$. При малых ψ_1, $\Gamma_+ \approx -\Gamma_-$ и $n_+ \approx n_0$; $n_- \approx n_0$.

Рассмотрим палочкообразную частицу, сильно и для определенности отрицательно заряженную, ориентированную длинной осью

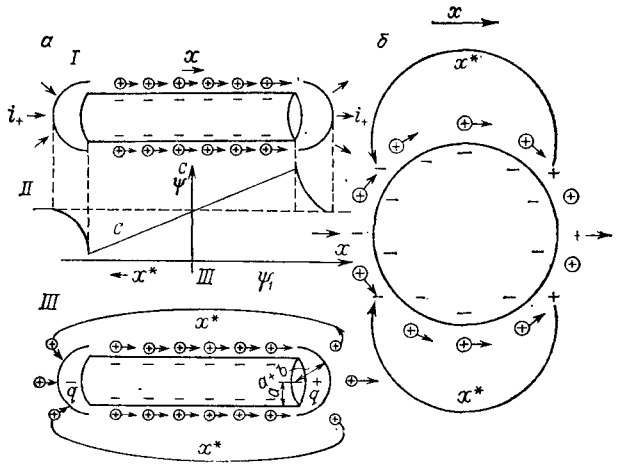


Рис. XII. 25. Схема электрических полей при поляризации палочкообразной (*а*) и сферической частиц (*б*):

⊕ — подвижные заряды равновесного ДЭС; ± — поляризационные заряды

вдоль поля. На рис. XII. 25, *а*, *I* схематически изображен тангенциальный поток противоионов. Сопоставление рис. XII. 23 и XII. 25, *а* наглядно демонстрирует аналогию процессов на уровне мембраны, вызванных различием n_+ и n_-, а на уровне частицы — различием n_{s+} и n_{s-}. Непрерывное поступление движущихся вдоль ДЭС избыточных противоионов в электронейтральную область раствора, примыкающую к правому торцу*, приводит к повышению здесь концентрации электролита; в электронейтральной окрестности левого торца концентрация, напротив, понижается, так как «подпитка» тангенциального потока противоионов ДЭС достигается за счет поступления их из объема (см. рис. XII. 25, *а*, *II*).

Диффузионным (в отличие от диффузной части ДС) называют слой, граничащий с ДЭС, в котором происходит постепенное выравнивание потоков противоионов и коионов по мере удаления от ДЭС; в ДЭС они могут отличаться в сотни раз, вдали от частицы — равны.

При перемещении вдоль внешней границы слева направо концентрация в диффузионном слое монотонно возрастает от ее значения у левого торца до ее значения у правого торца, подобно тому, как это происходит в мембране (рис. XII. 23).

Таким образом, прохождение тока через ДЭС частицы порождает в нем новые качественные особенности, например, диффузионный слой. Такой отклоненный от равновесия внешними воздействиями (например, внешним электрическим полем), неравновесный ДЭС привлекает [17] в последние годы значительное внимание,

* Условная внешняя граница ДЭС, за пределами которой раствор близок к электронейтральности, показана дугой.

так как его исследование привело к открытию новых явлений, близких к классическим электрокинетическим.

Для электрических полей в водной среде, не превышающих обычно тысяч В/м, ничтожно малых по сравнению с полем внутри равновесного ДЭС, отклонение ДЭС от равновесия незначительно. Можно считать, что строение неравновесного ДЭС в каждом его сечении очень близко к строению равновесного ДЭС при том же значении концентрации у его условной внешней границы. Но эта концентрация, как показано на рис. XII. 25, *а, II*, изменяется. Поэтому толщина ДЭС также изменяется вдоль поверхности частицы.

Равновесный ДЭС в каждом его сечении удовлетворяет условию электронейтральности, т. е. суммирование всех зарядов ДЭС в данном сечении дает нуль. При слабом отклонении ДЭС от равновесия возникает и его отклонение от электронейтральности, так же слабое. Это означает, что сумма зарядов в каждом сечении близкого к равновесию ДЭС отклоняется от нуля и дает некий заряд η_0^*, много меньший заряда поверхности.

Если толщина ДЭС δ много меньше не только длины частицы, но и ее радиуса, можно пренебречь кривизной поверхности частицы и описывать строение диффузного слоя теми же формулами, что и у плоской поверхности. На этом основании заряд, приходящийся на единицу длины частицы, можно оценить с помощью формулы (XII. 13) $q = \mathcal{F}\Gamma_+ \cdot 2\pi a$. Соответственно и поверхностный ток выражается простой формулой:

$$I_s = qu_{s+}X_s = \mathcal{F}\Gamma_+ \cdot 2\pi a u_{s+}X_s \qquad \text{(XII. 67)}$$

Этот ток следует приравнять току I, стекающему через торцы в объем электролита, точнее, в диффузионный слой. Изображенная на рис. XII. 25, *а, III* дуга радиуса $(a + b)$ схематично характеризует поверхность s — границу между диффузным и диффузионным слоями. При этом выбор величины b определяется условием

$$\delta \ll b \ll a \qquad \text{(XII. 68)}$$

Нормальная составляющая X_N электрического поля на поверхности s' подлежит определению, так как поле равновесного ДЭС при $b \gg \delta$ очень мало; X_N — определяется из условия:

$$I_s = \mathcal{F} \cdot 2\pi a \Gamma_+ u_s X_s = I = \mathcal{F} \cdot 2\pi (a + b)^2 c u_f X_N \qquad \text{(XII. 69)}$$

Отсюда, если положить $a + b \approx a$, $c \approx c_0$, $u_{s+} = u_+$ и учесть формулу (XII. 65), следует (при $\bar{\psi}_1 \gg 1$)

$$X_N/X_s = \frac{\Gamma_+}{ca} = \frac{\exp(-\bar{\psi}_1/2)}{a/\delta} = \mathrm{Rel} \qquad \text{(XII. 70)}$$

(Rel — безразмерный критерий, см. далее).

Даже при условии (XII. 68) поле X_N может быть много больше внешнего при достаточно большом ψ_1. Оно возникает при прохождении тока за счет отклонения ДЭС на торце от электронейтральности, т. е. накопления здесь избытка (по сравнению с равновесным ДЭС) противоионов. Накопление это — результат скачкообразного убывания концентрации противоионов при переходе из ДЭС в объем и соответствующего убывания электрической проводимости. Поскольку последняя резко уменьшается, на выходе из ДЭС противоионы как бы задерживаются и, соответственно, накапливаются. Это приводит к появлению суммарного заряда на торце $q_т$. Этот заряд пересекает поле X_N, способствующее транспорту противоионов из ДЭС в прилегающую область электронейтрального диффузионного слоя.

Суммарный заряд участка ДЭС на торце q_+ можно рассчитать по известной в электростатике теореме Гаусса, достраивая полуокружность до окружности. Поток индукции через эту сферу, пропорциональный X_N, равен заключенному вну-

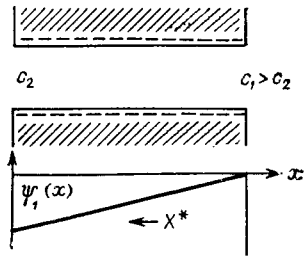


Рис. XII. 26. Градиент поляризационного потенциала [концентрация и потенциал (меньший нуля) уменьшаются справа налево].

три нее заряду q_+. На противоположном торце действует равный по величине и противоположный по знаку поляризационный заряд q^-, притягивающий противоионы из объема к торцу и внутрь ДЭС.

Таким образом, отклонение ДЭС от равновесия приводит к его поляризации, возникновению *индуцированного дипольного момента* ИДМ. Заряды $q_\pm$ целесообразно именовать *поляризационными*, а величина ИДМ при длине частицы l равна ql.

Картина силовых линий электрического поля, порожденного ИДМ, изображена на рис. XII. 25, *а*, *III*. Поскольку радиус действия этого поля может значительно превышать толщину ДЭС, его можно назвать д а л ь н о д е й с т в у ю щ и м.

Наряду с дальнодействующим при поляризации ДЭС возникает и к о р о т к о д е й с т в у ю щ е е поляризационное поле, тесно связанное с диффузионным слоем. Изменение концентрации вдоль частицы (рис. XII. 25, *а*, *II*) вызывает утолщение ДЭС (XII.21) и приводит к росту Ψ_1 в нем (XII.23). Таким образом, вдоль квазиравновесного ДЭС потенциал ψ_1 изменяется под влиянием диффузионного слоя и, следовательно, в нем, помимо компоненты поля, нормальной к поверхности, возникает тангенциальная составляющая поля. Тангенциальное поле, в соответствии с правилами электростатики, направлено в сторону убывания потенциала вдоль поверхности, как видно из рис. XIII. 26, т. е. против внешнего поля. Это поле локализовано в пределах ДЭС, так как оно пропорционально тангенциальной составляющей градиента потенциала $\psi(x)$, убывающего по экспоненциальному закону. Поэтому его следует именовать короткодействующим поляризационным полем, в отлнчие от поля, порождаемого ИДМ.

Критерий Rel (XII. 70) является количественной мерой поляризации. Если $\mathrm{Rel} \ll 1$, поле, порождаемое поляризационными зарядами, много меньше внешнего. Это видно из формулы (XII. 70).

Качественные особенности поляризованного ДЭС, выявленные на примере палочкообразной частицы, сохраняются и при другой форме частицы.

Например, в случае сферической частицы (рис. XII. 25, *б*) также формируется диффузионный слой, приводящий к концентрационной поляризации ДЭС и тангенциальному короткодействующему полю. На левой и правой полусферах распределены поляризационные заряды противоположного знака, плотность которых возрастает в направлении от экватора к соответствующим полюсам. Они формируют ИДМ и порождают дальнодействующее поле. Как дальнодействующее, так и короткодействующее поляризационные поля направлены навстречу внешнему полю, частично компенсируя его. Это приводит к снижению скорости электрофореза, впервые рассчитанному Овербеком, Бусом, Вирсема.

Теория поляризации тонкого ДЭС позволила получить простую формулу [17, (7.80)] для скорости электрофореза, уменьшающейся за счет поляризационных полей [см. (XII. 32)].

Многообразие свойств поляризованного ДЭС, отличающее его от равновесного, порождает *неравновесные электроповерхностные явления.*

XII.7. НЕКОТОРЫЕ НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Капиллярный осмос и диффузиофорез

Капиллярный осмос и диффузиофорез являются аналогами электроосмоса и электрофореза.

Пусть по обе стороны мембраны (см. рис. XII.23) поддерживается не разность электрических потенциалов, а постоянная разность концентраций бинарного электролита: слева c_2, справа — $c_2 < c_1$ (рис. XII.26). Эффективные диаметры a капилляров мембраны примем достаточно большими:

$$a \gg \delta \qquad \text{(XII.71)}$$

В стационарном режиме электрический ток через мембрану должен отсутствовать. В противном случае, заряд по одну сторону мембраны непрерывно возрастает, по другую убывает, т. е. стационарное состояние не достигается.

В общем случае коэффициенты диффузии, а также и концентрации катионов и анионов не равны. При этом различаются и диффузионные потоки, что соответствует переносу свободного заряда и приводит к возникновению разности потенциалов. Направление электрического поля при этом таково, что движение быстро диффундирующих ионов замедляется, а медленно диффундирующих — ускоряется. Величина этого электрического поля такова, что обеспечивается выравнивание потоков катионов и анионов через мембрану. Из условия равенства этих потоков получается формула, связывающая перепад потенциала с величинами концентраций по обе стороны мембраны [17, с. 89, 170]

$$\varphi_1 - \varphi_2 = v_D \ln (c_1/c_2) \qquad \text{(XII.72)}$$

где:

$$v_D = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{D_+ - D_-}{z_+ D_+ + z_- D_-}$$

То, что в этой формуле фигурируют концентрации, а не активности, и значения объемной диффузии, а не поверхностной, справедливо для широких пор [условие (XII.71)] и низких концентраций электролита.

Электрический потенциал подобного происхождения называется диффузионным (мембранным). Под влиянием этого электрического поля возникает электроосмотическое течение жидкости, пропорциональное логарифму отношения концентрации и разности коэффициентов диффузии D_i в мембране. Но и при $D_+ = D_-$ (и, соответственно, в отсутствие электроосмоса) можно показать, что возникает поток жидкости через мембрану. Он обусловлен поляризацией ДЭС (XII.6) под влиянием изменения концентрации вдоль его внешней границы, и его направление, в отличие от электроосмоса, не зависит от знака ζ-потенциала.

В действительности, однако, могут представиться различные случаи, так как наряду с концентрационной поляризацией ДЭС течение вызывается и диффузионным потенциалом, знак которого зависит от соотношения величин подвижностей

ионов (XII. 72). Эффект, механизм которого рассмотрен выше Дерягиным и Духиным *, назван капиллярным осмосом. Предложенная ими количественная теория в дальнейшем обобщена Сасидар и Рукенштейн **.

Экспериментальные исследования Грима и Зольнера [3*] установили, что осмос протекает в соответствии с традиционными представлениями, всегда направлен в сторону больших концентраций электролита. С удалением от ИЭТ наблюдается аномальный осмос.

Аномалия состоит в том, что либо течение направлено в резервуар с пониженной концентрацией, либо в немонотонной зависимости его от концентрации электролита.

Теория капиллярного осмоса хорошо согласуется с «аномалиями» осмоса, обнаруженными на заряженных мембранах. Традиционная интерпретация осмоса, игнорирующая поверхностные явления и основывающаяся только на объемных свойствах (осмотическое давление раствора), сохраняет свое значение лишь для незаряженных мембран (при идеальной их полупроницаемости). Реальные мембраны обычно заряжены (но в разной степени) и проницаемы в различной степени для компонентов раствора. При этом возрастает роль поверхностных явлений в осмотическом транспорте, что наиболее ярко проявляется вдали от ИЭТ.

Капиллярный осмос играет важную роль в процессах мембранного транспорта, контролирующих обмен веществ между биологической клеткой и средой. Поэтому исследования капиллярного осмоса расширяются.

Диффузиофорез — движение частицы под влиянием задаваемого извне градиента концентрации раствора. При подобном внешнем воздействии концентрация изменяется вдоль внешней границы ДЭС частицы. Это порождает капиллярно-осмотическое скольжение. Подобно тому, как электроосмотическое скольжение приводит частицу в движение (электрофорез), капиллярно-осмотическое скольжение также приводит к движению частицы, названному Дерягиным диффузиофорезом. Направление диффузиофореза противоположно направлению капиллярно-осмотического скольжения по той же причине, которая обуславливает противоположность направлений электроосмоса и электрофореза. Теория диффузиофореза подтверждена количественно [17].

Электрофорез в пространственно однородном переменном электрическом поле носит характер гармонических колебаний. Силовое воздействие такого поля на ИДМ частицы равно нулю. Пространственно неоднородное поле приводит диполь в движение, так как внешнее поле имеет разную величину у полюсов, и приложенные к ним силы, хотя и противоположны по направлению, но различны по величине, так что суммарная сила, действующая на диполь, в целом отлична от нуля. Суммарная сила квадратична по полю, так как она пропорциональна и полю, и ИДМ, линейно зависящему от поля, и поэтому сохраняет свое направление в переменном поле.

Апериодический дрейф частицы в неоднородном электрическом поле получил название *диполофорез* [17, § 14.3], так как он связан

* *Духин С. С., Дерягин Б. В.* — ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 636—640.

** *Sasidhar V., Ruckenstein E.* — J. Colloid. Interface Sci., 1981, v. 82, p. 439—457.

3* Grim E., Sollner R. — I. Gen. Physiol., 195d, v. 40, p. 887—889.

с ИДМ. Диполофорез реализуется и в постоянном неоднородном поле, но здесь он часто оказывается лишь малой добавкой к электрофорезу. Под влиянием диполофореза частицы концентрируются в область максимума или минимума амплитуды поля.

Электрооптические явления

Из электростатики известно, что под влиянием поля диполи приобретают преимущественную ориентацию. ИДМ дисперсной частицы не может быть в этом отношении исключением. При анизометричности частицы воздействие внешнего поля ориентирует ее длинной осью вдоль поля. При иной ориентации воздействие поля на ИДМ порождает пару сил, под действием которой частица вращается, приближаясь к устойчивой ориентации. Этот электроориентационный эффект порождает электрооптические явления. Электрооптическими явлениями называются изменения оптических свойств дисперсной системы под влиянием электрического поля.

Длнтельное время электрооптика развнвалась преимущественно как раздел оптики коллоидов, в отрыве от электрохимии дисперсных систем. При нитерпретации электрооптических явлений ограничнвались установлением взанмосвязи с ИДМ. Задача раскрытня механизма формировання ИДМ, связи ИДМ с электрохнмией ДЭС не ставнлась. В последние годы электрооптика быстро развнвается и прнобрела характер эффектнвного научиого направлення на стыке электрохнмии коллоидов (Духнн, Шилов) н электрооптических методов исследований (Стонлов с сотр.). Результаты научного сотрудничества советскнх н болгарскнх ученых обобщены в монографин *.

Систематнческие нсследовання светорассеяния в электрнческом поле позволилн разработать эффективные методнкн измерения размеров н формы частиц, коэффицнентов нх поступательной н вращательной днффузин в полидисперсиых системах, а также оптических свойств частнц. Они доказалн, что ИДМ, проявляющийся в электрооптических явлениях, обусловлен поляризацией ДЭС. Изученные зависимости от частоты поля свидетельствуют о проявлении в электрооптике концентрационной полярнзацнн ДЭС (см. раздел XII. 6). Возможности электрооптического метода возрастают при нспользованнн его в сочетанин с кондуктометрическим. Подобные комплексные исследовання позволилн выявить в отдельности вклады днффузного и штерновского слоев в ИДМ и получить ннформацию о кинетнке обмена нонамн между этими слоями.

Оригинальное направление в электрооптических нсследоваииях развито Толстым с сотр. **, нспользовавшнми вращающееся электрнческое поле. Поскольку электрическое поле орнентнрует частнцу, последняя вращается вслед за полем с отставаинем по фазе ввиду вязкого сопротнвления, оказываемого средой. Измерения угла между вектором вращающегося поля н осью вращающейся частицы в завнснмости от велнчнны напряженности электрического поля позволяют рассчнтать дипольный момеит частнцы. Оказалось, что в снльных полях вращающий момент пропорционален квадрату напряжеиности поля, при значительно меньшей велнчнне поля завнсимость становнтся линейиой. Как нзвестно из электростатнки, пара снл, действующнх на днполь в электрнческом поле, пропорцноиальна произведенню величнн поля н диполя. Так как ИДМ также пропорционален полю,

---

* *Стоилов С. П. и др.* Электрооптика коллоидов, Наукова Думка, Киев, 1977.

** *Войтылов В. В., Рудакова Е. В., Спартаков А. А. и др.* — Коллоиди. ж., 1962, т. 44, с. 107—112.

это приводит к квадратичной зависимости момента от поля. Обнаруженная линейная зависимость указывает на существование постояниого дипольного момента, не зависящего от поля *. В сильных полях основным является квадратичный члеи, отражающий роль ИДМ. В менее сильных — преимущественно проявляется линейный член, отражающий существование постоянного диполя.

Электрооптические измерения постоянного диполя в ряде систем (водные суспензии алмаза, анизалдазина, бензопурпурина, палыгоскита и пр.) показали, что его величина пропорциональна площади поверхности частицы, а коэффициент пропорциональности примерно один и тот же для всех изученных систем. На этом основании сформулирована гипотеза о природе постоянного дипольного момента дисперсной частицы. По Толстому, он возникает как результат спонтанной, упорядоченной ориентации полярных молекул среды, адсорбированных на поверхности частицы.

Заметим также, что в электрооптических исследованиях Толстого с сотр. дано не только качественное подтверждение теории ИДМ (XII. 6), но и количественная проверка этой теории, обобщенной на случай сферической частицы.

Мы рассмотрели лишь некоторые, но наиболее важные примеры неравновесных электроповерхностных явлений, как линейных по полю (капиллярный осмос, диффузиофорез), так и нелинейных (диполофорез, электроориентационный эффект). Казалось бы, и классические электрокинетические явления (см. раздел XII. 3) следует также отнести к неравновесным электроповерхностным явлениям, поскольку они носят кинетический характер, сопряжены с потоками жидкости и заряда, отклоняющими ДЭС от строго равновесного состояния. Существенно, однако, что этим отклонением в первом приближении можно пренебречь; Смолуховский установил законы электрокинетики в количественной форме, рассматривая ДЭС как равновесный. В следующем приближении можно учесть и это отклонение, что, например, в теории электрофореза приводит к поправкам (эффект релаксации, см. стр. 198). Рассмотренные здесь эффекты отличаются от классических электрокинетических явлений по той причине, что они могут всецело определяться отклонением ДЭС от равновесия; равновесный ДЭС не вносит вклада в эти эффекты.

Рассмотренный в этой главе материал показывает, что электроповерхностные явления и электрические свойства дисперсных систем имеют большое значение не только для коллоидной химии, но и для смежных дисциплин и многочисленных технических приложений. К сожалению, теория в этой области, особенно для реальных капиллярных систем, отличающихся сложностью структуры, существует лишь в первом приближении и требует дальнейшего развития.

Электроповерхностные свойства играют также большую роль в проблеме *устойчивости* дисперсных систем, к рассмотрению которой мы переходим.

---

* Здесь напрашивается аналогия с молекулами. Молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, в электрическом поле подвержены дополнительной поляризации, т. е. возникает еще и ИДМ. Коллоидные частицы, изученные Толстым, подобны гигаитским полярным молекулам.

Глава XIII

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

XIII.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Устойчивость дисперсной системы характеризуется неизменностью во времени ее основных параметров: дисперсности и равновесного распределения дисперсной фазы в среде.

Проблема устойчивости — одна из самых важных и сложных в коллоидной химии, это — проблема «жизни и смерти» дисперсной системы. Укажем прежде всего на резкое различие в отношении устойчивости между двумя основными классами: лиофильными и лиофобными коллоидами.

Лиофильные системы — молекулярные коллоиды, а также лиофильные суспензоиды (например, глины, мыла) — диспергируются самопроизвольно, образуя термодинамически устойчивые коллоидные растворы; свободная энергия системы в этом процессе уменьшается:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \qquad \text{(XIII. 1)}$$

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

Увеличение энтропии в процессе диспергирования обычно способствует уменьшению F, поскольку система приходит к более вероятному ($S = k \ln w$) равномерному распределению дисперсной фазы в среде (энтропия смешения $\Delta S > 0$).

Баланс внутренней энергии ΔU в этом процессе складывается из затраты энергии на разрыв молекулярных связей с образованием новой поверхности (работы когезии) и выигрыша — в результате межфазного сольватационного взаимодействия *. Это можно представить как разность W_c и W_a.

Для лиофильных систем, если $\Delta U > 0$ (а тем более, если $\Delta U < 0$), но $T\Delta S > \Delta U$, критерий (XIII. 1) выполняется. Такие системы должны быть отнесены к лиофильным, даже если взаимодействие со средой мало ($\Delta U > 0$) и диспергирование идет, в основном, за счет тенденции рассеяния, направленной к равномерному распределению веществ дисперсной фазы по объему **.

Усиление взаимодействия дисперсной фазы со средой (лиофильности) способствует самопроизвольному диспергированию. Здесь можно вновь отметить глубокую общность процессов диспергирования и растворения, поскольку растворение, например кристаллов, определяется соотношением энергии сольватации W_a и энергии разрушения решетки W_c с учетом энтропии смешения. Этим же условием характеризуется неограниченное растекание пленок (стр. 89), представляющее собой не что иное, как двумерное растворение.

* С учетом электростатической энергии образующегося ДЭС.

** Диспергирование не доходит до отдельных молекул, если σ в этом процессе начинает возрастать в области, близкой к молекулярным размерам.

Вопросы термодинамики равновесия и устойчивости дисперсных систем рассматривались в работах Фольмера, Лэнгмюра, Онзагера и других ученых. Общие термодинамические соотношения, характеризующие процесс диспергирования, даны в работах Ребиндера и Щукина, развитых далее Русановым и Куни*.

В этих работах на основе объединения гетерогенной трактовки дисперсных систем («фазовый» метод) и гомогенной («квазихимический» метод), где частицы рассматриваются в качестве молекул, получены выражения для химических потенциалов и других термодинамических параметров частиц; показано, что самопроизвольное диспергирование конденсированных фаз возможно, если возрастание свободной энергии, связанное с увеличением поверхности при диспергировании, компенсируется (как было уже сказано) величиной, обусловленной ростом энтропии смешения (включением частиц в броуновское движение).

Однако расчеты показывают, что необходимым условием для этого является весьма малое значение σ.

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

Таким образом, самопроизвольно диспергирующиеся системы определяются как *лиофильные*.

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

$$\Delta F = \Delta U - T\,\Delta S > 0 \qquad \text{(XIII.2)}$$

Диспергирование в этом случае совершается либо за счет внешней работы, либо за счет других процессов, протекающих в системе спонтанно (например, химических). Образующиеся дисперсии термодинамически неустойчивы и характеризуются высокими значениями σ на межфазной границе, которая соответствует малому значению W_a (см. раздел V.2).

Таким образом, системы, не диспергирующиеся самопроизвольно ($\Delta F > 0$), определяются как *лиофобные* коллоиды, хотя и для них всегда характерна та или иная степень межфазного взаимодействия (лиофилизации).

В данной главе рассматривается устойчивость *лиофобных* (в том числе лиофилизированных) коллоидов.

---

* *Щукин Е. Д., Ребиндер П. А.* — Коллоидн. ж., 1958, т. 20, с. 645—653; *Щукин Е. Д., Ребиндер П. А., Русанов А. И., Куни А. Ф.* — Там же, 1968, т. 30, с. 573—580, 735—753.

** *Перцов А. В., Миркин Л. И., Перцов Н. В., Щукин Е. Д.* — ДАН СССР, 1964, т. 158, с. 1166—1174.

Понятия лио(гидро)фильность, лио(гидро)фобность в силу исторических причин неоднозначны в применении к различным явлениям. Так, в отношении смачивания лиофильными являются поверхности раздела, для которых краевой угол $\theta < 90°$ (см. раздел V.5); для флотации лиофильность определяется более жестким условием: $\theta = 0$ (раздел V.4). В то же время в явлениях устойчивости лиофильность выражается критерием (XIII.1), который, в отличие от предыдущих, определяется не только свойствами жидкости и взаимодействием ее с твердой фазой, но и работой когезии твердой фазы (прочностью решетки).

Так, поверхность кварца хорошо смачивается водой, но кристалл горного хрусталя самопроизвольно не диспергируется ни в воде, ни в водных растворах. Лиофобных систем подобного типа (окислов, нерастворимых солей и др.) чрезвычайно много. Поскольку этот обширный класс не получил еще общего названия, целесообразно называть лиофилизированными* *лиофобные дисперсные системы с лиофильной поверхностью раздела фаз***. Она может быть лиофильной как по своей природе (например, окисел, взаимодействующий с водой посредством водородных связей), так и в результате модификации поверхности (например, путем адсорбции дифильных или полимерных молекул — см. раздел XIII.6).

Несмотря на термодинамическую неустойчивость ($\Delta F > 0$), многие лиофобные коллоидные системы оказываются устойчивыми кинетически, не изменяясь заметно в течение длительного времени (иногда десятилетиями). Очевидно, что эти системы существуют в метастабильном состоянии, т. е. потенциальный барьер, препятствующий агрегации частиц, достаточно высок.

Для уяснения причин относительной устойчивости подобных систем следует определить прежде всего, о каком виде устойчивости идет речь. Понятие о различных видах устойчивости — седиментационной (кинетической) и агрегативной — было введено Песковым [19] и дополнено понятием фазовой устойчивости (Дерягин).

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

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

изотермической перегонкой мелких частиц вещества дисперсной фазы в более крупные с последующей седиментацией (гл. VI);

---

* Используется также термин псевдо-лиофильные [18].

** Следует отличать диспергирование от дезагрегирования; например, кварц в равновесии дезагрегирование $\rightleftarrows$ агрегирование может проявлять себя как лиофильный коллоид.

потерей агрегативной устойчивости в результате объединения частиц, приводящего к коагуляции дисперсной фазы.

Такое объединение частиц силами молекулярного притяжения может привести к образованию сплошной структурированной системы, обладающей фазовой устойчивостью (см. гл. XIV).

Коагуляция — процесс слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости и последующим разделением фаз — разрушением дисперсной системы.

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

В лиофобных системах структура коагулятов и их прочность в значительной мере определяется степенью сольватации, которая может изменяться в весьма широком диапазоне — от типично лиофобных коллоидов (гидрозоли металлов) до систем, сильно лиофилизированных, особенно в результате адсорбции ПАВ или ВМС. В подобных агрегатах, несмотря на изменение подвижности, частицы еще сохраняются как таковые большее или меньшее время (так называемое «время жизни»), после чего могут срастаться (в случае твердой дисперсной фазы) или сливаться (в случае жидкой) самопроизвольно с уменьшением поверхности раздела фаз. Слияние капелек называется коалесценцией.

Наблюдаемая долговечность многих лиофобных систем свидетельствует о том, что наряду с вандерваальсовыми силами притяжения между частицами в системе существуют и силы отталкивания или эффекты, экранирующие притяжение.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что в таких кинетически устойчивых типично гидрофобных системах, как правило, наблюдается заметный *электрофорез*. Прекращение его в силу тех или иных причин вызывает немедленную коагуляцию. Отсюда возникает представление об электрической природе сил отталкивания в типично гидрофобных системах, тем более, что увеличение концентрации сильного электролита (уменьшающее, ψ_1 и ζ-потенциалы) всегда приводит к коагуляции.

В сильно лиофилизированных и лиофильных системах явной связи между ζ-потенциалом и устойчивостью нет; коагуляция вызывается десольватирующими агентами и дисперсные системы оказываются тем более устойчивыми, чем сильнее развиты сольватные оболочки.

На основании этих многочисленных, главным образом, качественных наблюдений можно говорить о двух основных факторах агрегативной устойчивости — об электростатическом барьере, обусловленном силами отталкивания, и барьере адсорбционно-сольватном, который окружает частицу и

препятствует ее сближению с другими частицами. Второй фактор доминирует в лиофилизированных системах и является весьма сильным, обеспечивающим устойчивость систем с высоким содержанием дисперсной фазы (имеющих наибольшее практическое значение). Следует отметить взаимосвязь обоих факторов, заключающуюся, прежде всего, в том, что увеличение заряда и потенциала поверхности обычно способствует равитию сольватных оболочек и адсорбции стабилизаторов.

XIII.2. КОАГУЛЯЦИЯ ТИПИЧНО ГИДРОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ

Рассмотрим важнейшие экспериментальные факторы, способные служить базой для построения теории.

I. Многообразие причин, вызывающих коагуляцию. Едва ли существуют какие-либо внешние воздействия, которые при достаточной интенсивности не вызвали бы коагуляции. Действие теплоты и холода, электромагнитных полей, жестких излучений, механические воздействия, химические агенты приводят к нарушению агрегативной устойчивости и, следовательно, к коагуляции. Все эти воздействия, столь различные по характеру, обладают общим свойством — они разрушают энергетический барьер, и метастабильная система самопроизвольно переходит в более устойчивое состояние в процессе коагуляции.

II. Коагулирующее действие электролитов. Все без исключения сильные электролиты вызывают коагуляцию при увеличении концентрации их в растворе до некоторого (различного для разных электролитов) критического значения $c_к$, называемого порогом коагуляции (или коагулирующей концентрацией, величиной коагуляции, концентрацией коагуляции).

Во многих ранних работах было установлено, что порогу коагуляции соответствует некоторое критическое значение $\zeta \approx 30$ мВ, ниже которого наступает коагуляция. Более поздние работы, проведенные с учетом поправок, необходимых для правильного вычисления (см. гл. XII), заставили усомниться в существовании столь простой связи между потенциалом и устойчивостью.

В современных теориях параметры ДЭС сохраняют основное значение для оценки устойчивости, а именно: величина ψ_1 определяющая однозначно (при постоянной ионной силе) силу электростатического отталкивания, и толщина диффузной части ДЭС δ. Расчет сил отталкивания не определяет, однако, однозначно границ устойчивости, поскольку эти силы всегда действуют на фоне сил притяжения.

III. Влияние заряда иона (валентности). Значения $c_к$ сильно различаются для отдельных электролитов.

Многочисленные исследования на гидрофобных коллоидах [Au, S, As_2O_3, $Al(OH)_3$, Fe_2O_3 и др.] показали, что:

коагулирующей частью электролита является один из его ионов; при этом порог коагуляции тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона (*правило Шульце*, 1882);

коагулирующий ион всегда несет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы, и коагуляция наступает в тот момент, когда заряд частицы становится

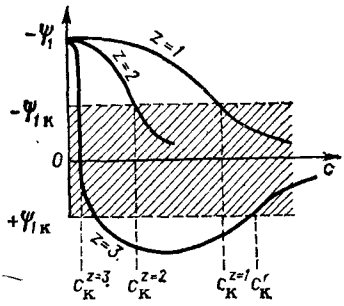


Рис. XIII. 1. Зоны коагуляции (заштрихованы).

равным нулю, т. е. в изоэлектрической точке (*правило Гарди*, 1900).

Все это позволило заключить, что значение $c_к$ определяется зарядом противоиона.

Коагулирующая способность противоиона $V_к$, определяемая как $V_к = 1/c_к$ (см³/г-ион) и выражаемая в объемах золя скоагулированных 1 г-ион, резко возрастает с увеличением заряда противоиона. Так, при переходе от однозарядного противоиона к трехзарядному коагулирующая способность увеличивается не в 3, а в несколько сот раз. Ряд коагулирующей способности оказался аналогичным ряду их адсорбционной способности [см. (XI. 5)].

Установленные закономерности подтвердили представление о решающей роли внешней обкладки в процессе коагуляции и нашли свое выражение в *правиле Шульце — Гарди*, которое теперь может быть сформулировано следующим образом: *коагулирующее действие оказывает противоион, и коагулирующая способность возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда* *.

При действии многозарядных ионов часто наблюдается своеобразное явление, получившее название зон коагуляции; оно заключается в появлении — с ростом концентрации электролита — второй зоны устойчивости после зоны коагуляции. В этой второй зоне заряд частиц оказывается противоположным по знаку начальному заряду. С дальнейшим ростом c при некотором новом критическом значении $c_к'$ наступает вторая зона коагуляции.

Это сложное явление объясняется с позиций теоретических представлений об изменении значения и знака ψ_1 в условиях сверхэквивалентной адсорбции (см. стр. 208). Если принять (в согласии с современной теорией), что для данной системы существует некоторое критическое значение $\psi_{1к}$, определяющее в условиях постоянства ионной силы границу области устойчивости системы, то при $|\psi_1| < |\psi_{1к}|$ наступит коагуляция. На рис. XIII. 1 показаны зоны коагуляции (штриховкой), а также значения $c_к$, резко отличающиеся для противоионов с различной величиной заряда.

Связь между зонами коагуляции и характером изменения ψ_1 в растворах электролитов с многозарядными противоионами еще более подкрепляет представление об электрической природе сил отталкивания. Рассмотрим это представление вначале качественно.

Частицы дисперсной фазы одинакового состава заряжены одноименно и поэтому легко представить себе, что они электростатически должны отталкиваться. Однако этот результат становится не столь очевидным, если учесть, что частица в целом, вместе со своим двойным электрическим слоем строго электронейтральна

* В настоящее время установлено, что известное влияние оказывают и коионы.

в состоянии равновесия с окружающей средой. Действительно, на некоторый пробный заряд, находящийся за пределами ДЭС, никакая сила со стороны частицы не действует, поскольку все линии поля, идущие от поверхностного заряда η_0, экранированы противоионами. Однако при введении этого пробного заряда в диффузный слой поле поверхностного заряда (не полностью экранированное) и поле заряда периферийных противоионов, действуя в одном направлении, смещают пробный заряд радиально к периферии, если знак его совпадает со знаком η_0.

Такое же «выталкивающее» действие электрического поля должно возникать при вхождении частицы в зону ДЭС другой одноименно заряженной частицы. Если две частицы сближаются так, что диффузные слои перекрываются, происходит удаление части объемного заряда противоионов в зоне контакта (вместе с ним — частичное снижение заряда поверхности) и взаимодействие двух одноименных полей вызывает взаимное отталкивание частиц.

Таким образом, в рамках качественного рассмотрения, силы отталкивания возникают при деформации диффузного слоя и для сближения частицам надо преодолеть барьер, тем более высокий, чем выше ψ_1, и тем дальше отстоящий от поверхности, чем больше толщина диффузного слоя δ.

С ростом c уменьшаются значения ψ_1 и δ и при $c = c_к$ высота барьера снижается до величины кинетической энергии $\sim kT$ сближающихся частиц, способных теперь (при $c > c_к$) его преодолеть. При высоких значениях c $\psi_1 \approx 0$ и частицы могут свободно сблизиться до весьма малого расстояния, где силы притяжения достаточны, для осуществления элементарного акта коагуляции.

Для многовалентных противоионов значения ψ_1 и δ убывают с ростом c значительно быстрее, чем и объясняется качественно правило Шульце — Гардн.

Важнейшим шагом в развитии этих представлений было введенное и теоретически обоснованное Дерягиным понятие р а с к л и н и в а ю щ е г о д а в л е н и я. Оно легло в основу современной теории устойчивости.

Состояние равновесия между твердыми частицами и разделяющей жидкой прослойкой описывается фундаментальными уравнениями поверхностного слоя (см. раздел V. 1). В методе избытков реальная система сравнивается с идеализированной, где экстенсивные величины относятся к сосуществующим объемным фазам. Однако в тонкой прослойке, где ДЭС перекрываются, нет *ни одной точки*, где свойства не отличались бы от свойств объемной фазы и не были функциями расстояния (толщины). Поэтому уравнения типа (V. 9) нужно дополнить членом $sd\sigma$, отражающим затрату работы на изменение толщины прослойки, а именно

$$d\sigma = \Pi\, dh \qquad \text{(XIII. 3)}$$

где $\Pi(h)$ — давление, которое надо приложить извне (со стороны частиц), чтобы удержать равновесную толщину «расклинивающей» прослойки

$$\Pi(h) = P - PP^0 \qquad \text{(XIII. 4)}$$

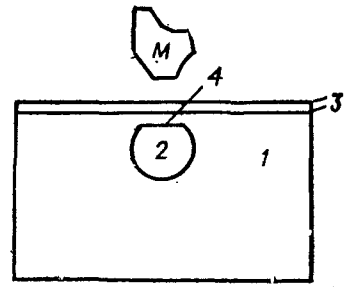


Рис. XIII. 2. Схемы Дерягина и Кусакова для измерения расклинивающего давления [*Дерягин Б. В., Кусаков М. М.*— Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, № 5, с. 741; 1937, № 5, с. 1119]:
1 — раствор; *2* — пузырек; *3* — пластина; *4* — поверхностный слой пузырька; М — микроскоп.

здесь P — давление на поверхности прослойки; P^0 — давление в жидкой фазе, равновесной с прослойкой (составляющей часть этой фазы).

Физический смысл величины П наглядно проявляется в классических опытах по измерению расклинивающего давления (рис. XIII. 2). В этих опытах оно возникает в тонкой прослойке жидкости между всплывающим пузырьком *2* и стеклянной или кварцевой пластинкой *3*.

При равновесии расклинивающее давление П равно дополнительному капиллярному давлению внутри пузырька (V. 34). Уменьшение радиуса пузырька приводит к росту П. Прямое измерение толщин прослойки d интерферометрическим методом показало, что П достигает измеримых значений при $d = 10^{-5}$ см и резко возрастает с уменьшением d. Добавление электролита, уменьшая толщину диффузного слоя, снижает и d, но даже при высоких c сохранится очень тонкая пленка. Уравнения связи между h и П, обусловленной существованием ДЭС, дает современная теория устойчивости (см. раздел XIII. 4).

Из (V. 34), (V. 46) и (XIII. 4) следует важное соотношение

$$\Pi(h) = -\frac{RT}{\bar{v}} \ln \frac{p}{p^0} \qquad \text{(XIII. 5)}$$

где p и p^0 — равновесные давления над пленкой и над плоской поверхностью воды, позволяющие экспериментально определять П посредством измерения p над пленками (см. раздел VIII. 5) и находить зависимость $\Pi - h$ в процессе роста пленок.

Дальнейшая разработка методов измерения П школой Дерягина и другими учеными привела к построению высокочувствительных прецизионных установок с фотоэлектрической компенсацией для измерения сил, возникающих при сближении скрещенных нитей. Чувствительность по силе такой современной установки составляет 10^{-5} дин, по расстоянию ≈ 10 нм [20, с. 7].

Из (XIII. 4) следует, что $\Pi > 0$; в случае $\Pi < 0$ происходит утоньшение прослойки.

Развитые этой школой современные представления позволяют выделить четыре основных составляющих (слагаемых) расклинивающего давления, а именно:

1) электростатическую, обусловленную взаимным перекрыванием ДЭС; она дает положительный вклад при сближении одноименно заряженных тел (частиц);

2) молекулярную, обусловленную вандерваальсовыми силами притяжения и вносящую, как правило, отрицательный вклад в П; в некоторых случаях, при взаимодействии частиц, особенно разно-

родных, между собой и с окружающей средой она может изменять знак;

3 адсорбционную, возникающую при перекрывании молекулярных (не ионных) адсорбционных слоев, где повышение концентрации создает осмотический поток в сторону пленки, она особенно заметна при адсорбции длинноцепочечных молекул или их сегментов, перекрывание которых ограничивает свободу конформаций и, уменьшая энтропию, приводит к росту свободной энергии системы, а следовательно, к отталкиванию;

4 структурную, связанную с образованием граничных слоев растворителя с особой структурой (см. раздел VII. 5); она характерна для лиофилизированных систем и соответствует термодинамической трактовке представления об адсорбционно-сольватном барьере (см. раздел XIII. 6); как правило, эта составляющая имеет положительный знак ($\Pi > 0$), но в некоторых случаях, например, при сближении гидрофобных тел в воде, «гидрофобное взаимодействие» можно рассматривать как проявление отрицательного вклада структурной составляющей; в последнее время структурной составляющей уделяется большое внимание, поскольку она позволяет объяснить ряд важных фактов (устойчивость лиофилизированных дисперсных систем, повышение вязкости в поверхностных слоях и др.).

Расклинивающее давление представляет собой суммарный вклад всех составляющих. По мере совершенствования знаний о механизме сложного процесса коагуляции будут, несомненно, выявляться и новые составляющие величины Π.

В процессе развития коллоидной химии возникло немало теорий, пытавшихся связать устойчивость гидрофобных золей, в частности коагулирующее действие электролитов, с теми или иными параметрами системы.

Так, химическая *теория Дюкло* выдвигала в качестве причины коагуляции химические реакции на границе раздела фаз, приводящие к «нейтрализации» поверхностного заряда.

Адсорбционная *теория Фрейндлиха* объясняла снижение заряда процессом адсорбции ионов. Согласно электростатической *теории Мюллера*, увеличение c приводит (при постоянном заряде) к снижению ζ-потенциала и, следовательно, устойчивости системы. *Теория Рабиновича* рассматривала совместное действие ионного обмена и снижение ζ-потенциала. В *теории Оствальда* коагуляция рассматривалась как «вытеснение» дисперсной фазы межионными силами притяжения, действующими в дисперсионной среде (сжатие динамической ионной «решетки»). В этом представлении параметром, определяющим коагуляцию, является коэффициент активности электролита f.

Действительно, пороги коагуляции для различных электролитов соответствуют одной величине $f_к = 0{,}75 (\pm 0{,}05)$; по мере роста заряда иона величины f достигают $f = f_к$ при значительно меньших концентрациях в количественном соответствии с правилом Шульце — Гарди. Общее физико-химическое значение имеет рассмотрение акта коагуляции «со стороны» дисперсной фазы, позволяя объяснить его так же, как и поверхностную активность, прилипание частиц к твердым телам, «гидрофобное» взаимодействие, сжатие диффузного слоя и некоторые другие явления*, с позиций «самоочистки» раствора электролита от посто-

* Этим же может быть объяснено некоторое влияние природы и величины заряда коиоиа иа $c_к$.

ронних частиц сжимающейся динамической ионной решеткой раствора, поскольку f — прямая мера сил межионного взаимодействия. К сожалению, количественная интерпретация этих интересных и важных представлений пока отсутствует.

Каждая из этих теорий объясняла ряд фактов, но оказывалась бессильной перед множеством других, поскольку эти теории были в значительной степени односторонними, связывая сложный процесс коагуляции с каким-либо одним параметром системы.

Прежде чем перейти к рассмотрению строгой теории сил притяжения и отталкивания, надо выбрать количественную меру процесса коагуляции. Таковой следует избрать скорость коагуляции: $v = -dv/dt$, представляющую собой изменение числа частиц v во времени. Оценка значения v весьма существенна не только для теории, но и для практики. Поэтому прежде всего рассмотрим основные представления кинетики коагуляции.

XIII.3. КИНЕТИКА БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ. ТЕОРИЯ СМОЛУХОВСКОГО

Исследования зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита c показывают, что если c мало, то $v = 0$. Далее, в узком интервале концентраций, наблюдается быстрый рост v до некоторого значения, не изменяющегося с дальнейшим увеличением c. В соответствии с этим можно выделить три четко разграниченных зоны: устойчивости, медленной коагуляции (с порогом $c_{к.м}$) и быстрой коагуляции (с порогом $c_{к.б}$).

Поскольку с ростом c снижается высота энергетического барьера U, можно объяснить наблюдаемую закономерность таким образом: макроскопический процесс диффузии слагается из случайных блужданий отдельных частиц, обладающих неопределенной энергией, статистически близкой к kT. Для некоторых частиц (наиболее «горячих») случайные сближения, в результате перекрывания полей, приведут к соединению, если их кинетическая энергия окажется большей, чем высота барьера, снижающаяся по мере роста концентрации. Вероятность эффективных актов увеличивается с ростом c и при $c > c_{к.б}$ барьер снижается настолько, что все частицы его преодолевают; вероятность эффективных взаимодействий становится равной единице и с дальнейшим ростом c более не изменяется. Число соударений в этой области зависит только от концентрации частиц v и их скорости.

Таким образом, область *быстрой коагуляции* определяется как область, в которой *все соударения эффективны*. Вычисление v для этой области существенно упрощается, поскольку сводится к подсчету числа столкновений. Однако и здесь возникает немало трудностей, так как приходится учитывать столкновения не только первичных частиц, но и более сложных (двойников, тройников и т. д.), образующихся в процессе коагуляции. Эта задача была блестяще решена Смолуховским (1916 г.), предложившим количественную трактовку кинетики быстрой коагуляции на основе рассмотрения броуновского движения (диффузии) частиц.

Теория Смолуховского подробно изложена во многих руководствах [1, 4, 15]. Поэтому здесь достаточно рассмотреть основные результаты.

Скорость коагуляции является функцией счетной концентрации частиц ν и интенсивности броуновского движения, характеризуемой коэффициентом диффузии D. Рассмотрение потока диффузии частиц в монодисперсной системе по направлению к одной частице с радиусом a (выбираемой в качестве центральной) на основе уравнения Фика (III. 10) приводит к выражению для скорости уменьшения числа частиц

$$-d\nu/dt = 8\pi RD\nu^2 \qquad \text{(XIII. 6)}$$

где $R = 2a$.

Уравнение (XIII. 6) показывает, что процесс коагуляции протекает как *бимолекулярная реакция*

$$-d\nu/dt = K\nu^2 \qquad \text{(XIII. 7)}$$

где $K = 8\pi RD$.

Интегрирование (XIII. 7) с граничным условием $\nu = \nu_0$ при $t = 0$ и введением параметра $\mathfrak{T} = 1/k\nu_0$ дает формулу уменьшения числа частиц во времени

$$\nu = \nu_0/(1 + t/\mathfrak{T}) \qquad \text{(XIII. 8)}$$

из которой следует, что $\mathfrak{T}$ — *время, за которое начальное число частиц уменьшается вдвое* (при $t = \mathfrak{T}$ $\nu = \nu_0/2$). Эта величина называется периодом коагуляции и является согласно (XIII. 6) и (XIII. 7) функцией D и R. Поскольку эти величины взаимосвязаны уравнением Эйнштейна (III. 11), подставляя D, находим:

$$\mathfrak{T} = 3\eta/8kT\nu_0 \qquad \text{(XIII. 8а)}$$

Из этого выражения видно, что период коагуляции $\mathfrak{T}$ зависит только от исходной концентрации частиц ν_0, вязкости среды η и температуры T.

Аналогично выражается процесс агрегации более сложных частиц. Его анализ показывает (см. [15, с. 393]), что выражение (XIII. 8) остается справедливым для суммарной концентрации всех частиц, которая монотонно уменьшается во времени, как и число первичных частиц

$$\sum \nu_i = \frac{\nu_0}{1 + t/\mathfrak{T}'} \qquad \text{(XIII. 9)}$$

где $\mathfrak{T}' = 2\mathfrak{T}$.

Для частиц любого (i-го) порядка теория дает следующее общее выражение:

$$\nu_i = \nu_0 \frac{(t/\mathfrak{T}')^{i-1}}{(1 + t/\mathfrak{T}')^{i+1}} \qquad \text{(XIII. 10)}$$

Таким образом:

для первичных частиц ($i = 1$) —

$$\nu_1 = \nu_0 \frac{1}{(1 + t/\bar{D}')^2} \qquad \text{(XIII. 11а)}$$

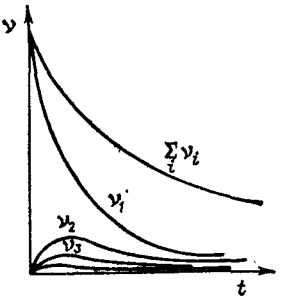


Рис. XIII. 3. Зависимость числа частиц от времени при быстрой коагуляции.

для двойников ($i = 2$)—

$$\nu_2 = \nu_0 \frac{t/\bar{D}'}{(1 + t/\bar{D}')^3} \qquad \text{(XIII. 11б)}$$

и т. д.

Отметим, что зависимость ν_i от t, начиная с двойников, проходит через максимум, так как они отсутствуют в начальный момент ($t = 0$, $\nu_2 = 0$) и в конце процесса коагуляции ($t = \infty$, $\nu_2 = 0$). Кривые зависимости ν_i от t для частиц различного типа, вычисленные по уравнениям (XIII. 9) и (XIII. 10), представлены на рис. XIII. 3, показывающем, что число первичных частиц уменьшается быстрее, чем общее число частиц; для всех укрупненных частиц кривые проходят через максимумы, высота которых уменьшается по мере укрупнения.

Теория Смолуховского неоднократно подвергалась экспериментальной проверке путем подсчета числа частиц в единице объема ультрамикроскопически (например, посредством поточного ультрамикроскопа с построением кривых $\nu - t$, либо методом светорассеяния с использованием формулы Рэлея (IV. 1).

Значения v находят по тангенсу угла наклона касательной к кривой $\sum_i \nu_i - t$, значения $\mathfrak{T}$ — по тангенсу угла наклона прямой в координатах $1/\sum \nu_i - t$ (XIII. 9), теоретические величины $\bar{\mathfrak{D}}$ по (XIII. 8а).

Для приближенной оценки v и $c_к$ часто используют время, прошедшее от начала воздействия коагулнрующего агента до заметного помутнения раствора, а также отношение оптической плотности (или светорассеяния) золя в заданный стандартный момент времени (например, 1 ч нли 24 ч от начала) к начальной оптнческой плотности. Этот метод обычно называют т у р б и д и м е т р и ч е с к и м* или н е ф е л о м е т р и ч е с к и м.

Экспериментальное подтверждение теории быстрой коагуляции, полученное в многочисленных исследованиях, является в то же время прекрасным доказательством правильности основных представлений теории диффузии и броуновского движения.

Медленная коагуляция может быть объяснена неполной эффективностью столкновений, вследствие существования энергетического барьера. Простое введение доли эффективных соударений α в формулы теории быстрой коагуляции, сделанное Смолуховским, не привело к согласию теории с опытом. Более совершенную теорию медленной коагуляции, развитую Н. Фуксом**, мы рассмотрим после ознакомления с количественной интерпретацией энергетических барьеров в теории устойчивости гидрофобных коллоидов.

---

* От *turbido* (лат.) — мутный.

** *Фукс Н. А.* — Z. Phys., 1934, т. 89, с. 736—749.

XIII.4. ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ ДЛФО

Современная теория устойчивости, развитая Дерягиным (1937 г.) совместно с Ландау*, получила всеобщее признание. В этой теории электрические силы представлены не одним, а двумя независимыми параметрами. Несколько позже теоретическая разработка, почти аналогичная и приводящая к тем же результатам, была осуществлена независимым путем Ферверем и Овербеком. Поэтому современная теория устойчивости носит имя указанных ученых и известна в литературе как *теория ДЛФО* (DLVO).

В классическом варианте теория рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия вандерваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися телами возникает либо положительное расклинивающее давление, препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.

Рассмотрим, согласно Дерягину, количественную интерпретацию сил отталкивания, на основе расклинивающего давления для наиболее простой модели — плоской поверхности, применимой к случаю не слишком малых частиц**. Пусть две бесконечно большие параллельные, одинаковые пластины сближаются в растворе электролита, сообщающемся с резервуаром (рис. XIII.4). Если двойные слои перекрываются, то ни один из них не достигает полного развития и, следовательно, потенциал $\psi(x)$ между пластинами нигде не достигает нулевого значения, отвечающего раствору в резервуаре. Минимальное его значение ψ_h будет, по соображениям симметрии, посередине — на расстоянии $h = H/2$ от каждой поверхности. Таким образом, при $x = h$ $d\psi/dx = 0$.

Допустим, что при сближении пластин принцип суперпозиции не нарушается, и следовательно:

$$\psi(x) = \psi'(x) + \psi''(x); \qquad \psi_h = 2\psi_{x=h} \tag{XIII.12}$$

Наличие в растворе потенциала того же знака, что и на поверхности, приводит к взаимному отталкиванию пластин (расклинивающему давлению). Это отталкивание можно интерпретировать и таким образом, что раствор переходит из резервуара в слой, находящийся между пластинами, вследствие осмотического давления; последнее обусловлено избыточной концентрацией ионов в слое $\sum_i c_i$ по сравнению с их концентрацией в резервуаре $\sum_i c_{i\,0}$.

---

* *Дерягин Б. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1937, № 5, с. 1153—1162. См. также [7, дополнение].

** Плоский ДЭС определяется условием $R \gg \delta$. Если R больше δ на порядок, то, согласно представлениям раздела XII.2, для 10^{-3} н. раствора 1—1-электролита $\delta = 10^{-5}$ см, а для 10^{-2} н. раствора $\delta = 3 \cdot 10^{-6}$ см; таким образом, модель плоского ДЭС для многих дисперсных систем справедлива.

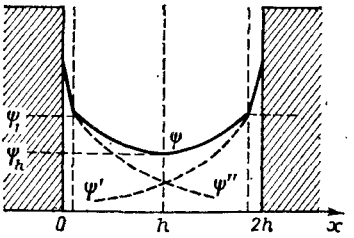


Рис. XIII. 4. Потенциальные кривые (две параллельные пластины в растворе электролита).

Для удержания пластины в равновесии необходимо приложить к ним внешнее давление P, равное по величине и противоположное по знаку расклинивающему давлению, которое равно разности между P и давлением P_0 в объемной жидкой фазе, равновесной с прослойкой. Учитывая, что в плоскости симметрии $d\psi/dx=0$ и применяя уравнение Пуассона (XII.7а), можно [7, 15, 21] получить выражение связи Π с электрическими параметрами ДЭС

$$\Pi = -\int_0^{\psi_h} \rho \, d\varphi \qquad \text{(XIII. 13)}$$

Зная Π, легко вычислить электростатическую составляющую потенциальной энергии взаимодействия двух пластин — энергию отталкивания U_{rep}, являющуюся функцией расстояния между ними:

$$U_{rep}(h) = -2\int_{\infty}^{h} \Pi \, dh = 2\int_{h}^{\infty} \Pi \, dh \qquad \text{(XIII. 14)}$$

Уравнение (XIII. 14) выражает работу, необходимую для перенесения двух пластин из бесконечности на расстояние h от плоскости симметрии.

Для нахождения ρ и $d\psi$ используется теория ДЭС. Для случая постоянства ψ_1 при сближении пластин, больших $\tilde{\psi}_1$ и малых ψ (то есть для расстояний h, не слишком малых) и симметричного бинарного электролита, теория приводит к выражению:

$$U_{rep} = \frac{64cRT}{\varkappa}\gamma^2 \exp(-2\varkappa h) \qquad \text{(XIII. 14а)*}$$

Здесь

$$\varkappa = 1/\delta = z\mathcal{F}\sqrt{8\pi c/\varepsilon RT} \qquad \text{(XIII. 14б)}$$

параметр Дебая **;

$$\gamma = \frac{\exp(\tilde{\psi}_1/2) - 1}{\exp(\tilde{\psi}_1/2) + 1} = th\,(\tilde{\psi}_1/4)^{3*}$$

значение γ изменяется от 0 до 1 с ростом ψ_1.

---

* Строго говоря, здесь и в дальнейшем для отталкивания следует вместо h писать $(h-d)$, поскольку x отсчитывается от плоскости наибольшего приближения.

** В системе СИ: $\varkappa = z\mathcal{F}\sqrt{2c/\varepsilon\varepsilon_0 RT}$ эту величину используют в теории сильных электролитов Дебая в качестве обратной толщины ионной атмосферы.

3* В первоначальном варианте теории Дерягина $\gamma = \dfrac{\exp(\tilde{\psi}_0/2) - 1}{\exp(\tilde{\psi}_0/2) + 1}$.

Таким образом, энергия отталкивания является функцией c, z (через $\varkappa$) и двух параметров ДЭС — $\varkappa$ и ψ_1.

Расчеты U_{rep} по (XIII.14а) показывают, что отталкивание уменьшается с ростом z и c*, а также с уменьшением ψ_1 ($\psi_1 = 0$, $\gamma = 0$), в соответствии с рассмотренными выше качественными представлениями о роли поверхностного потенциала и толщины диффузного слоя.

Перейдем теперь к рассмотрению сил притяжения и связанной с ними компоненты энергии взаимодействия U_a. Наиболее универсальны силы Лондона — Ван-дер-Ваальса, так как они действуют между молекулами независимо от их полярности. Для ансамбля частиц только они аддитивно складываются, тогда как ориентационный и индукционный эффекты отдельных молекул в значительной степени взаимно компенсируются.

Взаимодействие молекулы с поверхностью, обусловленное дисперсионными силами, определяется выражением (IX.7). Расчет взаимодействия двух пластин (на 1 см^2) путем интегрирования выражения для dU_a по объему второй пластины от $x = 2h$ до $x = \infty$, дает

$$U_a = -A/48\pi h^2 = -A'/h^2 \qquad \text{(XIII.15)}$$

где A — константа молекулярных сил, называемая *константой Гамакера*.

В первом варианте теории $A = \pi^2 n^2 \beta$, где n — число атомов в единице объема пластины; $\beta = {}^3/_4 h\nu_0 \alpha^2$.

Константа $A \approx 10^{-12}$ эрг и вычисляют ее квантово-статистическим путем. Она слагается из отдельных констант, характеризующих когезионное и адгезионное взаимодействие [21, с. 52; 22, с. 30].

Таким образом, притяжение сравнительно медленно ослабевает с расстоянием, чем и объясняется большой радиус действия сил Лондона — Ван-дер-Ваальса в элементарных актах взаимодействия коллоидных частиц **.

Теперь, согласно уравнениям (XIII.14а) и (XIII.15), можно записать выражение для полной энергии:

$$U = U_{rep} + U_a = \frac{64cRT}{\varkappa}\gamma^2 \exp(-2\varkappa h) - A'/h^2 \qquad \text{(XIII.16)}$$

Отметим различие знаков двух слагаемых, характеризующих отталкивание ($U_{rep} > 0$) и притяжение ($U_a < 0$)[3]*. Результирующий знак для U заранее, из вида (VIII.16), предсказать нельзя, поскольку для U_{rep} зависимость имеет экспоненциальный характер, для U_a — степенной. При $h \to 0$ $U_{rep} \to$ const, а $U_a \to \infty$ (без учета сил отталкивания электронных оболочек). Следовательно, на *малых* расстояниях преобладает *притяжение*.

---

* U_{rep} является сложной функцией от $\varkappa$ или c; основной вклад в зависимость U_{rep} от c вносит экспоненциальный член в уравнении (XIII.14а).

** В современных вариантах теории учитывают электромагнитное запаздывание, влияние которого дает зависимость $U_a = A'/h^3$ и начинается уже с дистанцией 27—50 нм [20, с. 1].

[3]* Отметим также, что значения h в двух членах различаются на $d \approx 0{,}5$ нм.

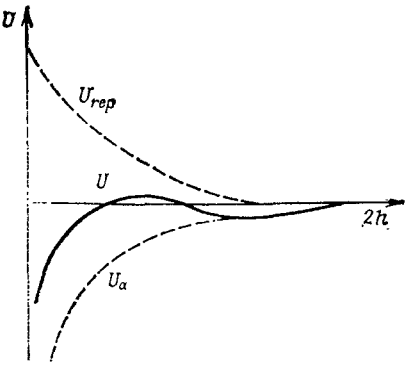


Рис. XIII. 5. Кривые потенциальной энергии в зависимости от расстояния между пластинами ($2h$).

На *больших* расстояниях также преобладает *притяжение*, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспонента.

На средних расстояниях может преобладать отталкивание при малых $\varkappa$ (т. е. в разбавленных растворах) и больших ψ_1 и γ. В этом случае на кривой $U(h)$ появляется потенциальный барьер и два минимума («ямы»). Типичный пример подобной кривой, построенной по (XIII. 16) при заданных значениях постоянных, представлен на рис. XIII. 5. О расчетах U для различных заданных значений параметров см. в [22].

Возможность сближения частиц в элементарном акте определяется высотой барьера и глубиной ям. Рассмотрим следующие типичные случаи.

I. Если высота барьера, а также глубина второго (дальнего) минимума невелики* ($\leqslant kT$), частицы сближаются в броуновском движении до наименьшего возможного расстояния (порядка долей нм) с уменьшением U системы на величину, равную глубине *первого* минимума.

Элементарный акт коагуляции происходит, таким образом, в результате *ближнего взаимодействия* частиц, при достаточной глубине первого минимума.

Такие системы неустойчивы и коагуляция идет в большинстве случаев необратимо, поскольку глубина первого минимума обычно много больше kT. Снижение высоты барьера, согласно (XIII. 16), может быть вызвано либо увеличением c и $\varkappa$, либо уменьшением ψ_1 в результате специфической адсорбции**. Поэтому можно говорить о двух видах коагуляции — концентрационной и адсорбционной. Влияние $\varkappa$ и ψ_1 на потенциальные кривые показано на рис. XIII. 6. Отметим, что глубина второго минимума увеличивается с ростом c.

II. Если высота барьера велика ($\gg kT$), а глубина второго минимума мала ($\leqslant kT$), частицы не могут преодолеть барьера и расходятся без взаимодействия. Это — случай *агрегативно устойчивой системы*.

III. Если глубина второго минимума достаточно велика ($\gg kT$), то, независимо от высоты барьера, происходит так называемое

---

* В пересчете на частицу [U в (XIII. 16) вычислена на 1 см^2] эти величины уменьшаются с уменьшением размера частиц.

** Некоторым уменьшением ψ_1 с ростом c при $\eta_0 = \text{const}$ можно пренебречь в области малых c.

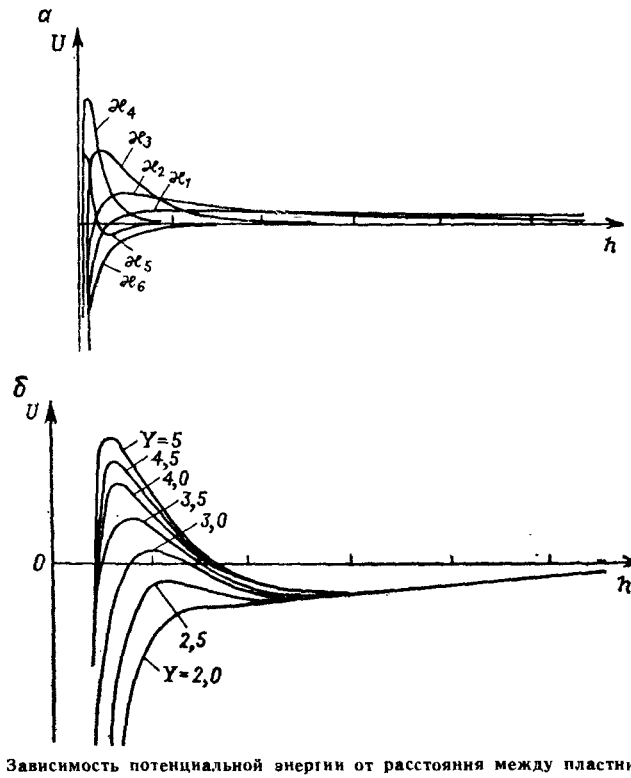


Рис. XIII. 6. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между пластинами:
а — при различных $\varkappa_1 < \varkappa_2 \ldots \varkappa_5$ и $\psi_1 = \text{const}$; *б* — при различных $Y_1 = \mathcal{F}\psi_1/2RT$ и $\varkappa = \text{const}$.

дальнее взаимодействие двух частиц, фиксируемых на расстоянии $2h \approx 10^2$ нм, отвечающем второму минимуму.

При этом устанавливается своеобразная гибкая связь — две частицы не могут ни разойтись, ни приблизиться вплотную и продолжают существовать в виде «пáры», совершающей совместное броуновское движение, а также колебания вдоль связи с переходом на высшие уровни в пологой потенциальной яме. К этой паре могут присоединяться (также на дальних расстояниях) другие частицы с образованием тройников и более сложных структур; частицы, связанные на столь больших расстояниях, приобретают фазовую устойчивость и система в целом сохраняет свою дисперсность и величину s_0 (при ближнем взаимодействии частицы срастаются, а это ведет к уменьшению s_0 и F_s).

Коагуляционное равновесие характеризуется тем, что процесс дезагрегации идет тем сильнее, чем меньше глубина потенциальной ямы. Поэтому при небольшой глубине второго минимума (обычно $1 < U < 10kT$) агрегаты, возникающие в результате дальнего взаимодействия, могут сравнительно легко распадаться (при $E_{\text{кин}} > U$) и фиксация частиц в нем приводит при достаточной

концентрации дисперсной фазы к превращению золя в полностью *структурированную систему.* Идея структурирования на основе дальнего взаимодействия, выдвинутая еще Фрейндлихом и Лэнгмюром, была развита и количественно обоснована Ефремовым [22].

Эта идея получает в настоящее время все большее подтверждение, и круг явлений, охватываемых ею, непрерывно расширяется. Расчеты Ефремова и Нерпина показывают, что с увеличением числа частиц в агрегате глубина второго минимума увеличивается, способствуя, таким образом, протеканию коллективных взаимодействий. Установлено также, что во многих случаях образуются периодические коллоидные структуры (ПКС), квазикристаллические образования, обладающие дальним порядком; они могут служить не только моделями, но и реальной основой для организованных биологических структур (см. гл. XIV).

Рассмотренный классический вариант теории Дерягина — Ландау, описывающий взаимодействие плоских пластин, является первым приближением. Дальнейшее развитие этой теории привело к более сложным, но в принципе сходным выражениям для взаимодействия между сферическими частицами [21, с. 28; 22, с. 42]*.

Однако и в рассмотренном первом приближении теория дает хорошее согласие с экспериментальными данными (например, данными Шенкеля и Китченера**, полученными на монодисперсных латексах), но может быть самым главным ее достижением является обоснование *правила Шульце — Гарди*, справедливо считающегося краеугольным камнем для проверки теорий устойчивости. Рассмотрим это объяснение. Анализ условий устойчивости дисперсных систем показывает[3]*, что граничные условия быстрой коагуляции в терминах теории Дерягина могут быть записаны как $U_{max} = 0$ и $\partial U_{max}/dh = 0$, где U_{max} — максимальная энергия (рис. XIII.7). Эти условия выражают снижение высоты барьера до нуля.

Первое условие, при подстановке в (XIII.16) значений $c_к$, $\varkappa_к$ и $h_к$, отвечающих порогу коагуляции, дает

$$\frac{64 c_к RT}{\varkappa_к} \gamma^2 \exp(-2\varkappa_к h_к) = \frac{A'}{h_к^2} \qquad \text{(XIII.17)}$$

Дифференцируя (XIII.17) по h и приравнивая производную нулю при $U = U_{max}$, согласно второму условию, находим:

$$64 c_к RT \gamma^2 \exp\left(-2\varkappa_к h_к^1\right) = \frac{A'}{h_к^3} \qquad \text{(XIII.18)}$$

Разделив (XIII.17) на (XIII.18), получим:

$$h_к = 1/\varkappa_к; \qquad h_к = \delta \qquad \text{(XIII.19)}$$

---

* Для сфер U_{rep} и U_a пропорциональны радиусу частиц a.

** *Schenkel I. H., Kitchener I. A.* — Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 1, p. 161—172.

3* *Муллер В. М.* — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 270—277.

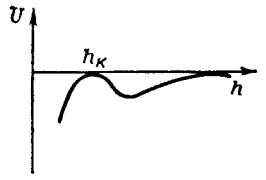


Рис. XIII. 7. Потенциальная энергия взаимодействия между двумя пластинами; $c = c_к$.

Таким образом, при $c = c_к$ максимум потенциальной энергии системы достигается при сближении пластин на расстояние, равное удвоенной толщине диффузного слоя.

Подставляя (XIII. 19) и (XIII. 18) с учетом (XII. 14б), находим

$$64 c_к RT\gamma^2 e^{-2} = A' \varkappa_к^3 = A' z^3 \mathcal{F}^3 \left(\frac{8\pi}{\varepsilon RT}\right)^{3/2} c_к^{3/2} \quad \text{или} \quad c_к^{1/2} z^3 = \text{const} \qquad \text{(XIII. 20)*}$$

$$c_к = \text{const}/z^6 = B/z^6$$

Выражение (XIII. 20) представляет собой «закон шестой степени» Дерягина, устанавливающий зависимость порога коагуляции или коагулирующей способности ($V_к = 1/c_к$) от заряда иона. Из (XIII. 20) следует, что значения $V_к$ для одно-, дву- и трехзарядных противоионов относятся между собой как 1 : 64 : 729, в хорошем согласии с правилом Шульце — Гарди.

Отметим, что дальнейшая разработка теории ДЛФО для взаимной фиксации частиц во втором минимуме приводит к величине показателя степени, равной 2,5, что также согласуется со многими опытными данными по дальнему взаимодействию.

Теория ДЛФО, устанавливающая связь между свойствами ДЭС и устойчивостью дисперсных систем, лежит в основе всех современных работ. В них рассматриваются более сложные случаи — например, учет адсорбции ионов, и, следовательно, изменения ψ_1, приводящего, в частности, к явлению зон коагуляции (см. рис. XIII. 1).

Исследование устойчивости дисперсных систем, в силу обратной связи, способствует развитию теорин ДЭС. Принципиальное значение имеет работа Ликлема ** где на основании измерений $c_к$ непосредственно вычислены [по XIII. 17)] значения γ и ψ_1 для гидрозоля AgI и показано, что, задавая разумные значения адсорбционного потенциала протнвоиона ($\Phi_i = -2kT$ для K^+), можно совместить расчетную (по теории Штерна — Грэма) кривую $\psi_1 - c$ с экспернментальной (из E_s) кривой ζ_{KCl}. Это согласие свидетельствует в пользу совпадения границы скольжения жидкости с плоскостью наибольшего приближения ионов для гидрофобных коллоидов.

В работах Глазмана, Матиевича и других авторов исследован более сложный, но весьма важный для практики случай — коагуляция смесью электролитов. Давно известно, что наряду с аддитивным коагулирующим действием двух противоионов наблюдаются случаи антагонизма и синергизма в их действии, весьма важные не только для многих технологических процессов, но и для понимания закономерностей воздействия ионов на органы и ткани живого организма, в котором биологически активные ионы

---

* Выражение (XIII. 20) строго лишь при больших $\tilde{\psi}_1 (\gamma \approx 1)$ или при $z\psi_1 =$ = const.

** *Lyklema J., de Wit J. N.* — I. Electroanalyt. Chem. — 1975, v. 65, № 1, p. 443—452.

часто выступают как «антагонисты» или «синергисты». Применение теории ДЛФО с учетом межфазных взаимодействий позволяет во многих случаях предсказать характер эффекта в процессах нарушения устойчивости.

Большой интерес для теории и практики представляет разработка теории гетерокоагуляции — взаимодействия между частицами, различными по составу (или по величине). Понятие гетерокоагуляции является общим, включая в качестве частного случая и рассмотренное взаимодействие двух одинаковых тел.

Один из типичных случаев гетерокоагуляции — так называемая взаимная коагуляция разноименно заряженных частиц. При этом электростатические силы меняют знак и становятся силами притяжения. Отсутствие энергетического барьера приводит к быстрой коагуляции при любых значениях c.

Этот процесс широко используют для практического разрушения дисперсных систем, особенно важного в связи с проблемой очистки природных и промышленных вод. Так, на водопроводных станциях перед поступлением воды на песчаные фильтры к ней добавляют $Al_2(SO_4)_3$ или $FeCl_3$; положительно заряженные золи гидратов окислов Fe или Al (образующиеся в результате гидролиза) вызывают быструю коагуляцию взвешенных отрицательно заряженных частиц почвы, микрофлоры и др.

Прилипание частиц к твердым поверхностям представляет собой адгезионную коагуляцию (сокращенно — адагуляцию, см. гл. XIV). Изучение адагуляции имеет огромное практическое значение для проблемы охраны природной среды (см. гл. XVIII).

Применение теории ДЛФО к процессам гетерокоагуляции показывает, что в некоторых случаях изменяет знак не только U_{rep}, но и U_a. Природа лондоновских сил в этих случаях, конечно, не изменяется, — они всегда являются силами притяжения, — однако при суммировании взаимодействий между двумя частицами и средой результирующие значения A и, следовательно, U_a могут изменить знак, что приводит к отталкиванию частиц ($U_a > 0$). Таким образом, в системах, для которых $U_{rep} < 0$ и $U_a > 0$ увеличение c, устраняющее электростатическое притяжение, должно способствовать стабилизации системы. Это парадоксальное явление*, изученное Бунгенберг де-Йонгом (1937 г.) и теоретически обоснованное Дерягиным, было подтверждено экспериментально методом поточной ультрамикроскопии в работах Чернобережского** (ЛГУ) для системы Au—$Fe(OH)_3$, устойчивой в широком диапазоне средних значений и разрушавшейся при малых концентрациях электролита.

Приведенные примеры дают представление о чрезвычайной сложности и большом многообразии процессов коагуляции.

---

* Иногда называемое «обращением» правила Шульце — Гарди.

** *Чернобережский Ю. М., Голикова Е. В.* — В кн.: Электроповерхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1972, с. 170—172.

Получив представление об энергетическом барьере, тормозящем элементарный акт сближения движущихся частиц, перейдем к рассмотрению кинетики медленной коагуляции.

XII. 5. КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ КОАГУЛЯЦИИ. ТЕОРИЯ Н. ФУКСА

Теория, развитая Н. А. Фуксом первоначально для коагуляции аэрозолей (1934 г.), учитывает взаимодействие частиц путем введения в кинетическое уравнение члена, характеризующего энергетический барьер. С этой целью в выражение для потока (III. 6), проходящего через поверхность s к центральной частице, вводится градиент потенциальной энергии dU/dr.

Физический смысл этого члена заключается в том, что поток, проходящий через энергетический барьер, определяется крутизной барьера ($dU/dr < 0$) или «ямы» ($dU/dr > 0$) и уменьшается (в первом случае) или увеличивается в W раз по сравнению с потоком в отсутствие поля. Решение приводит к сложному выражению [15, с. 37], сводящемуся в первом приближении к следующему

$$W \approx \frac{1}{2\varkappa a} \exp\,(U/kT) \qquad \text{(XIII. 21)}$$

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

$$W \equiv (d\nu/dt)_б/(d\nu/dt)_м \qquad \text{(XIII. 22)}$$

Из (XIII. 21) видно, что коагуляция резко замедляется с ростом высоты энергетического барьера U (выраженного в единицах kT), а также с увеличением толщины диффузного слоя (торможение на «дальних подступах») и с уменьшением радиуса частицы.

Теория предсказывает линейную зависимость $\lg W$ от $\lg c$ (рис. XIII. 8), подтверждаемую экспериментально. Выход кривой на горизонтальный участок соответствует $c = c_к$ и переходу в зону быстрой коагуляции. Интересно отметить, что горизонтальные ветви отвечают значениям $W < 1$. Физический смысл этого результата соответствует тому, что скорость коагуляции в силовом поле $U < 0$ (скат в «яму») оказывается большей, чем при быстрой коагуляции в отсутствие поля.

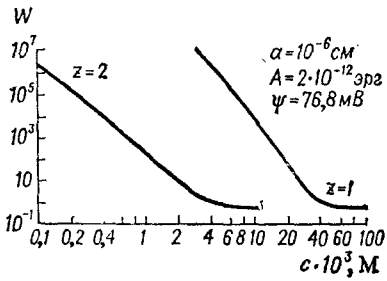


Рис. XIII. 8. Теоретическая зависимость фактора устойчивости от концентрации электролита.

Предсказываемые теорией соотношения скоростей коагуляции для ионов различного заряда также согласуются с данными опыта.

Таким образом, теория медленной коагуляции описывает влияние энергетических параметров на кинетику процесса.

XIII. 6. АДСОРБЦИОННО-СОЛЬВАТНЫЙ БАРЬЕР

В рассмотренных выше теориях не учитывают существования сольватного слоя жидкости с измененными свойствами на поверхности частицы. Между тем, вряд ли можно представить себе систему с полным отсутствием взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды, даже в случае типично гидрофобных коллоидов (например, золей металлов). Ориентация молекул в сольватных слоях приводит к свойствам, характерным для квазитвердых тел — высокой вязкости, упругости, сопротивлению сдвигу — и препятствующим взаимопроникновеиию слоев при сближении частиц (адсорбционная составляющая). Наряду с кинетическими факторами (резкое уменьшение скорости вследствие высокой вязкости), следует учитывать и термодинамические: необходимость затраты работы на преодоление упругих сил (структурная составляющая *II*) или на частичную десорбцию молекул сольватной оболочки при утончении зазора между частицами (адсорбционная составляющая). Затрата работы приводит к увеличению потенциальной энергии, к подъему нисходящей ветви кривой $U(h)$ в области малых h. Влияние сольватных слоев должно резко искажать потенциальиые кривые при $h \leqslant d'$ где d' — расстояние от поверхности до границы скольжения жидкости.

Работа Щукина [24], а также расчеты Мартынова и Муллера *, проведенные в предположении, что h не может быть менее d' и имеет порядок единиц нм показывают, что первый минимум значительно менее глубок и ближняя фиксация частиц приобретает обратимый характер.

Многие золи, например гидроокиси Al, Si, Fe, Mn, характеризуются большим развитием и упрочнением гидратных оболочек и для них дистанции сближения, отвечающие первой потенциальной яме, оказываются, по-видимому, вообще запрещенными; коагуляция происходит во втором минимуме, с образованием рыхлых структурированных агрегатов.

Еще большего развития достигают сольватные слои в результате адсорбции длинноцепочечных ПАВ и, в особенности, макромолекул ВМС. Огромные размеры молекул, несущих собственные сольватные оболочки, создают на поверхности частиц адсорбционно-сольватные слои большой протяженности и плотности, которые перекрывают не только первую, но во многих случаях и вторую потенциальную яму. Устойчивость таких сильно лиофилизированных дисперсий близка к устойчивости лиофильных систем (рассматриваемой нами далее). На этом основана классическая концепция Ребиндера — суспензии гидрофильных порошков наиболее устойчивы в воде, гидрофобных в углеводородах [20, с. 18].

Многочисленные исследования свойств адсорбционно-сольватных слоев, проводившиеся Ребиндером и его школой, показали, что эти структуры следует рассматривать в случае адсорбции

---

* *Муллер В. М.* — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 270.

ВМС — как лиофильные пленочные студни. Такие слои обладают сопротивлением сдвигу, упругостью и высокой вязкостью и не успевают «выдавиться» за короткое время столкновения частиц, образуя, таким образом «структурно-механический барьер», препятствующий контакту частиц (гл. XIV). Ребиндер подчеркивает, что наряду с этим, для стабилизации весьма важно, чтобы величина σ на наружной поверхности адсорбционно-сольватного слоя была мала и не резко возрастала на подступах к частице [12]. В противном случае, при наличии хотя и структурированной, но лиофобной (а не лиофильной) оболочки, коагуляция происходит путем сцепления оболочек.

Низко- и высокомолекулярные ПАВ, создающие структурно-механический барьер, называются стабилизаторами. Адсорбционные слои структурируются вследствие ориентации молекул и боковой когезии (в результате притяжения диполей полярных групп соседних молекул, образования водородных связей или гидрофобного взаимодействия неполярных групп). Прочность таких слоев увеличивается по времени, достигая предельного значения лишь через несколько часов, что обусловлено малыми величинами коэффициентов диффузии (гл. III) макромолекул и медленной ориентацией их на границе раздела фаз.

Макромолекулы белков и других полимеров могут развертываться в адсорбционном слое (как и в нерастворимых пленках, см. раздел VII.4) таким образом, что гидрофильные части обращены к водной фазе, образуя в ней свободные петли и складки сегментов цепей. Прочность таких белковых слоев на границе воды с углеводородом (эмульсии), как показали работы Измайловой [8], на 2—3 порядка выше, чем на границе с воздухом (нерастворимые пленки).

Это может быть объяснено более полной развертываемостью макромолекул и образованием большого числа макромолекулярных связей. Еще большей прочностью обладают смешанные пленки, образующиеся при введении маслорастворимых ПАВ в адсорбционный слой желатины (Измайлова). Ориентация молекул ПАВ полярными группами в сторону желатины создает дополнительные контакты.

Такие пленки представляют большой интерес в качестве модели биологических мембран.

Влияние электрических зарядов на прочность макромолекулярных адсорбционных слоев оказывается более сложным, чем в случае сольватных слоев, образованных низкомолекулярными ПАВ или чистым растворителем. Повышение заряда (например, в результате диссоциации ионогенных групп макромолекул), усиливающее гидратацию, создает наряду с этим силы отталкивания между макромолекулами, уменьшая боковую когезию, и, следовательно, прочность. Установлено, что прочность адсорбционных слоев желатины оказывается наибольшей в ИЭТ (при $pH = 4{,}7$). В кислой и щелочной областях увеличение концентрации электролита в растворе способствует упрочнению из-за снижения эффективного заряда [8].

Таким образом, можно сознательно управлять прочностью адсорбционных слоев и, следовательно, устойчивостью дисперсной системы, изменяя pH, концентрации ионов, вводя добавки ПАВ и т. д.

Следует отметить, что нарастание прочности по мере насыщения адсорбционного слоя приводит часто, после достижения некоторого оптимального значения, к резкому снижению стабилизирующего действия. Это понижение, изученное Ребиндером и Трапезниковым *, объясняется тем, что возникающие случайно разрывы сплошности не могут уже «самозалечиваться» из-за снижения подвижности макромолекулярного слоя, становящегося «хрупким». Эти особенности, как и многие другие, свидетельствуют о чрезвычайной сложности проблемы стабилизации дисперсных систем.

Стабилизация, обусловленная особыми структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев, может привести к практически безграничному увеличению стабильности дисперсных систем, вплоть до полной их фиксации, образования сплошных пространственных структур — гелей (см. гл. XIV).

Таким образом, адсорбционные макромолекулярные слои являются весьма сильным фактором стабилизации, обеспечивающим устойчивость дисперсной системы даже при очень высоких концентрациях дисперсной фазы. Наряду со структурно-механическими свойствами (высокая вязкость и прочность), стабилизирующее действие этих слоев обусловлено расклинивающим давлением.

Способность ВМС к образованию адсорбционно-сольватных слоев на поверхности частиц называют защитным действием и широко используют в практике. Например, коллоидные частицы кварца или металла, защищенного слоем белка, устойчивы и по своему поведению не отличаются от макромолекул белка. Вещество дисперсной фазы скрыто оболочкой, и частицы различного химического состава, защищенные одинаковыми оболочками, не различаются между собой по поверхностным свойствам (например, по значениям σ, ζ-потенциала и пр.).

Примером таких дисперсных систем могут служить медицинские бактерицидные препараты — *протаргол* и *колларгол* — золи металлического серебра, защищенные белками. Они выдерживают полное удаление дисперсионной среды и сохраняются в виде тончайших порошков, самопроизвольно «распускающихся» в воде с образованием высокодисперсных золей. Интересно отметить, что бактерицидное их действие, свойственное тяжелым металлам, не экранируется белковой оболочкой и распространяется на водную среду, окружающую частицы.

Говоря о защитном действии ВМС, надо учесть одно важное обстоятельство. Во многих случаях зависимость устойчивости (выраженной через какую-либо количественную характеристику, например $c_к$) от количества добавленного защитного коллоида (ВМС) проходит через ясно выраженный минимум. Иными словами, устойчивость понижается при добавлении ВМС в количестве, недостаточном для защитного действия. Это явление, особенно характерное для линейных макромолекул, несущих полярные группы на обоих концах цепи (например, поливиниловых спиртов), объяс-

* *Ребиндер П. А., Трапезников А. А.* — ДАН СССР, 1938, т. 18, с. 421—428.

няется тем, что длинная молекула полимера присоединяется двумя концами к двум разным частицам дисперсной фазы, скрепляя их углеводородным мостиком. Этот вид коагуляции носит название *флокуляции** и приводит к образованию рыхлых хлопьевидных коагулянтов — *флокул*.

Количественная интерпретация явления флокуляции, проведенная в работах Ла Мера ** на основе адсорбционных представлений Лэнгмюра, показала, что вероятность адсорбции другим концом на второй частице для молекул, уже адсорбированных на первой частице, тем больше, чем больше число этих адсорбированных молекул (θ) и чем больше доля свободной поверхности ($1-\theta$). Поэтому максимальная флокуляция соответствует условию $\theta \approx 1-\theta$ или $\theta \approx 0{,}5$. Таким образом, минимальная устойчивость отвечает половинному заполнению поверхностного слоя макромолекулами.

Это явление, благодаря сравнительной дешевизне флокулянтов, широко используют для осаждения суспензий и золей, особенно для целей очистки природных и сточных вод. Большое практическое применение в качестве флокулянта находит полиакриламид $\left(-CH_2-\underset{CONH_2}{CH}-\right)_n$ вещество, растворимое в воде.

XIII. 7. ОБРАТИМОСТЬ КОАГУЛЯЦИИ. ПЕПТИЗАЦИЯ

Рассмотренные лиофобные системы значительно различаются по свойствам в зависимости от степени их лиофилизации. Особенно ярко проявляется это различие при изучении их обратимости — способности коагулированных систем к *пептизации*. Пептизацией [3]* или *дезагрегацией* называется процесс, обратный коагуляции, а именно — переход коагулята в золь. Этот процесс отличается от диспергирования твердой фазы тем, что энергия затрачивается на работу против *межмолекулярных*, а не *химических сил*.

Наблюдаемые на практике случаи пептизации весьма плотных коагулятов показывают, что глубина не только второй, но и первой потенциальной ямы может быть значительно меньше, чем это следует из теоретического рассмотрения, учитывающего непосредственный контакт частиц. Учет лиофильной прослойки (см. раздел XIII. 6) сильно снижает расчетную ее глубину и позволяет, в принципе, при построении теории, решать обратную задачу — оценить толщину сольватной оболочки на основе исследования пептизационно-коагуляционного равновесия и скоростей прямого и обратного процессов.

---

* В зарубежной литературе термин *blocculation* используют часто для обозначения всех видов коагуляции.

** *La Mer V. K.* — Discuss. Faraday Soc., 1966, v. 42, p. 248—261.

[3]* Принятый, но не вполне удачный термин, основанный на внешнем сходстве этого процесса с переводом белка в раствор, в результате расщепления его на пептоны под действием фермента — пепсина. Поэтому в современной литературе чаще применяют термин *дезагрегация*.

Пептизация тем более вероятна, чем более лиофилизирован исходный золь и чем меньше времени прошло с момента коагуляции, ибо с течением времени при ближнем взаимодействии происходит постепенно срастание* частиц с уменьшением дисперсности и поверхностной энергии. В этом случае коагуляция принимает необратимый характер и пептизация исключается.

Практически пептизацию проводят в зависимости от причин, вызывающих коагуляцию. В случае концентрационной коагуляции, наступающей при $c > c_к$ следует, очевидно, отмыть коагулят от электролита водой (используя декантацию, фильтрацию или диализ). Действительно, при длительном промывании осадков водой на фильтре (например, Al_2S_3, $Al(OH)_3$ часто наблюдается помутнение фильтрата, связанное с переходом части осадка в виде золя в раствор. Отмывание приводит к уменьшению $\varkappa$, увеличению U_{rep} и, как следствие, к дезагрегации коагулянта.

В случае адсорбционной коагуляции, связанной с уменьшением ψ_1-потенциала, иногда до ИЭТ, следует повысить поверхностный заряд и потенциал частицы путем добавления электролита, содержащего потенциалообразующие ионы. Так, амфотерные коагуляты типа $Al(OH)_3$ пептизируются при добавлении щелочей или кислот в количествах небольших ($c \ll c_к$), но достаточных для увеличения ψ_1. Осадки типа AgI пептизируют посредством добавления умеренных количеств $AgNO_3$ или KI. Несмотря на кажущееся различие общих путей (отмывка от электролита и добавление электролита) механизм пептизации является, по существу, единым и заключается в увеличении энергии отталкивания U_{rep} (путем уменьшения $\varkappa$ или увеличения ψ_1, приводящем к дезагрегации частиц.

Таким образом, коагуляция представляет собой процесс, характеризующийся относительной обратимостью. Как всякий обратимый процесс, коагуляция в определенных условиях может идти не до конца, но с установлением динамического равновесия золь — агрегаты, отвечающего, как обычно, условно взаимной компенсации тенденций порядка ($\Delta U < 0$) и беспорядка (броуновское движение).

Такое равновесие в принципе существует всегда (как и химическое гетерогенное равновесие: твердая фаза — раствор) и сдвигается тем сильнее влево, чем меньше глубина потенциальной ямы образования агрегата.

В теоретических исследованиях Фольмера, Лэнгмюра, Онзагера, Ребиндера и Щукина, Дерягина, Овербека и Фрэнса, получивших дальнейшее развитие в работах Муллера и Мартынова, это коллоидно-химическое равновесие трактуется на основе более общих представлений теории равновесия гетерогенных систем. Действительно, с термодинамико-статических позиций, коллоидные частицы можно рассматривать как псевдомолекулы, совокупность которых составляет «псевдо-газ» — идеальный раствор, а скоагулированные агрегаты, в которых частицы сохраняют свою индивидуальность, — как конденсированную фазу. Аналогия становится еще более убедительной, если учесть, что многие коагулянты представляют собой регулярные периодические структуры «псевдо-кристаллы», обладающие дальним порядком (см. раздел XIV.4).

* При точечном контакте двух сферических частиц возникает вогнутая поверхность, на которую нарастает твердое вещество, вследствие изотермической перегонки (гл. III) вещества твердой фазы из насыщенного раствора.

Таким образом, равновесие в системе золь — агрегат рассматривается как равновесие псевдомолекулы — псевдокристалл, где коагуляция сопоставляется с кристаллизацией, а пептизация — с растворением. В общем случае равновесие определяется равенством химических потенциалов, а именно

$$RT \ln \nu_з = RT \ln \nu_a + \frac{\gamma_a}{2} U_a$$

где $\nu_з$ и ν_a — частичные концентрации в золе и агрегате, для которого γ_a и U_a — координационное число и энергия связи пары частиц.

Определяя U_a, можно вычислить скорость коагуляции, а также, пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса, оценить границы области, в которой частицы золя находятся в равновесии с агрегатами даже в отсутствие сил отталкивания — дезагрегация идет за счет энтропии смешения. Такие системы оказываются *агрегативно-равновесными* даже в присутствии большого избытка электролита. В этом случае потенциальный барьер исчезает и два минимума сливаются в один, причем глубина его в реальных условиях (с учетом того, что $2h \neq 0$) может быть небольшой. Согласно расчетам Мартынова и Муллера, область «нечувствительности» гидрофобных коллоидов достаточно широка, увеличиваясь с уменьшением константы Гамакера A, концентрации частиц ν, их радиуса, а также с увеличением толщины прослойки H.

Следует отметить, что экспериментальные данные подтверждают существование агрегативно-равновесных систем даже для таких типично гидрофобных золей, как золя Au. Так, в работе Чернобережского* показано, что суспензия кварца, скоагулированная в растворе HCl ($c > c_к$), дезагрегируется при добавлении NaOH.

Представления об обратимости коагуляции имеют принципиальное значение для развития коллоидно-химических идей. Так, в течение десятилетий (конец XIX — начало XX вв.) шла борьба между двумя основными направлениями в коллоидной химии — *суспензионной* теорией, опирающейся на поверхностные свойства, и *растворной*, трактующей коллоидные процессы на основе общей физико-химической теории растворов. Несмотря на ряд отдельных успехов растворной теории пришлось отступить; причиной недостаточной ее прогрессивности было игнорирование специфики коллоидного состояния.

Однако уже в начале XX в. в весьма сложной и типично коллоидной проблеме устойчивости Смолуховский с большим успехом ввел представление о бимолекулярной реакции, характерной для гомогенных «истинных» растворов. Учет специфики заключался в охвате общей формой типично коллоидного содержания — образования не только двойников, но и более сложных агрегатов**. Это — лишь один из этапов скрытого развития растворной теории, которая в явном виде и на качественно ином уровне предстает теперь в рассмотренных представлениях об агрегативной устойчивости и самопроизвольном диспергировании. Специфика коллоидного состояния проявляется здесь не только в резком отличии (от молекулярных растворов) значений энергетических параметров,

---

* *Чернобережский Ю. М., Голикова Е. В.* — Коллоидн. ж., 1972, т. 34, № 5, с. 793—797.

** Интересно отметить и обратную связь — развитие современных представлений об ассоциатах в гомогенных растворах.

но и в использовании кривых потенциальной энергии, базирующихся на электроповерхностных свойствах. Несомненно, что дальнейшая разработка идеи общности коллоидных и молекулярных растворов с учетом специфики дисперсных систем окажется плодотворной как для коллоидной, так и для физической химии.

XIII.8. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Дисперсии сами по себе — это неравновесные системы, так что необходимо пояснить, что понимается под неравновесными условиями.

Во-первых,— это различного рода внешние воздействия, например, внешнее электрическое или диффузионное поле, влияющее на коагуляционные процессы. Рассмотрение этого вопроса особенно важно в практическом отношении, так как оказывается возможным теоретически оценить эффективность различных способов разрушения дисперсных систем (гл. XVIII). Во-вторых, даже отдельная дисперсная частица может находиться в неравновесном состоянии. Применение теории ДЛФО, предполагающей равновесное состояние ДС в любой момент взаимодействия, может в этом случае оказаться необоснованным.

Коагуляция под действием внешнего поля (электрокоагуляция) может быть как обратимой, так и необратимой. Оба типа электрокоагуляции обусловлены поляризацией ДЭС. Если поляризация столь значительна, что исчезает барьер электростатических сил отталкивания, осуществляется ближняя коагуляция, которая может оказаться практически необратимой. Если же поляризация слабая, так что барьер электростатических сил отталкивания сохраняется, можно ожидать роста глубины дальней потенциальной ямы, поскольку дополнительное взаимодействие между частицами под влиянием электрического поля носит характер сил притяжения.

Действительно, под влиянием внешнего поля обе частицы (для простоты допустим, что линия их центров совпадает с направлением внешнего поля), приобретают параллельно ориентированные индуцированные дипольные моменты (ИДМ). В этом случае, как известно из электростатики, ИДМ, соответственно, частицы — притягиваются. Энергия диполь-дипольного притяжения пропорциональна квадрату дипольного момента и обратно пропорциональна третьей степени расстояния между центрами частиц. Это выражение для энергии вводится как дополнительное слагаемое в формулы теории ДЛФО *.

Учет дополнительной силы притяжения приводит к увеличению глубины дальней потенциальной ямы. Этот эффект увеличения u_a в дублете частиц под влиянием электрического поля становится заметным, если одновременно достаточно велики размеры частиц и

---

* *Эстрела-Льопис В. Р., Духин С. С., Шилов В. Н.* — Коллоидн. ж., 1974, т. 30, с. 328—332.

напряженность электрического поля. Первая величина входит в квадрат дипольного момента в шестой степени, вторая — в квадрате. При размере частиц более микрометра и полях более 10^3 В/м глубина потенциальной ямы возрастает на несколько единиц kT.

Часто возникают ситуации, при которых частица попадает в *диффузионно-электрическое поле*. Например, при росте микрокристаллов из пересыщенных растворов возможен захват дисперсных загрязнений (влияющих на качество кристаллов) вследствие движения частицы в диффузионно-электрическом поле, сопутствующем росту кристалла. Зная подвижности ионов в растворе, нетрудно определить направление электрического поля диффузионного потенциала, возникающего при росте кристалла. Направление движения частицы по отношению к поверхности фазового превращения (поверхности растущего кристалла) определяется результирующей скоростью электрофореза в поле диффузионного потенциала и диффузиофореза. При ионном обмене также возникает диффузионно-электрическое поле у поверхности ионита, контролирующее возможность осаждения на его поверхности дисперсных загрязнений.

В общем случае осаждение дисперсной частицы на поверхность фазового превращения может контролироваться не только поверхностными силами, учтенными в теории ДЛФО, но и направлением движения частицы в диффузионно-электрическом поле, сопутствующем фазовому переходу.

Для получения пленок из латекса на поверхность подложки предварительно наносят слой соли. Растворение соли и диффузия ионов соли в латекс вызывает диффузиофоретический транспорт (см. раздел XII.7) латексных частиц к подложке, где они концентрируются, коагулируют и формируют латексную пленку.

Наряду с электрофоретическим методом нанесения антикоррозионных, лакокрасочных, декоративных, антифрикционных покрытий на поверхности электропроводящего тела предложен диффузиофоретический метод. Его преимущество состоит в том, что он не связан с расходом электроэнергии и пригоден не только для проводящих тел. В основе метода лежит диффузиофоретический транспорт на поверхность, инициируемый протекающей на поверхности химической реакцией. Например, таким образом получены *диффузиофоретические покрытия* * на поверхности медной подложки при добавке в бутадиенстирольный латекс электролита специального состава.

В многочисленных процессах химической технологии протекают гетерогенные реакции, которым всегда сопутствует формирование диффузионно-электрического поля. При этом может интенсифицироваться отложение дисперсных загрязнений на реакционной поверхности за счет диффузиофореза. В зависимости от конкретных условий этот механизм может и предохранять реакционную поверхность от загрязнения.

Рассмотрим пример стабилизирующего действия диффузионно-электрического поля при зарождении новой фазы из пересыщенных растворов электролитов. Диффузии ионов к поверхности микрокристалла радиуса a можно сопоставить электрическое поле диффузионного потенциала и, соответственно, избыточный электрический заряд

$$Q = v_D \frac{\Delta c}{c_0} a$$

где $\Delta c = c_2 - c_1$. Этот заряд, знак которого одинаков для всех растущих микрокристаллов, затрудняет их коагуляцию.

При образовании эмульсии, ионы электролита перераспределяются между фазами и капли эмульсии заряжаются одноименно, что предотвращает их коагуляцию.

Таким образом, диффузионно-электрическое поле частиц, находящихся в неравновесном состоянии, проявляет себя в качестве

---

* *Дерягин Б. В., Ульберг З. Р., Дворниченко Г. Л., Духин С. С.* — Коллоидн. ж., 1980, т. 42, с. 838—841.

стабилизирующего фактора так же, как и равновесный ДЭС. Это дало основание ввести представление о *неравновесных* поверхностных силах в учение об устойчивости дисперсных систем.

XIII.9. ПРИМЕРЫ КОАГУЛЯЦИИ. ОБРАЗОВАНИЕ ПОЧВ

Мы рассмотрели развитие основных идей, определяющих содержание проблемы устойчивости. Еще больше времени и места следовало бы уделить рассмотрению устойчивости конкретных дисперсных систем, играющих значительную роль в природе, практике, промышленности. Так, одна из важнейших задач заключается в сохранении устойчивого состояния суспензий, эмульсий и других объектов, проходящих в процессе переработки через сложные системы производственных агрегатов. Не менее важной для народного хозяйства является и обратная задача — скорейшего разрушения дисперсных систем — дымов, туманов, эмульсий, промышленных и сточных вод. Огромный конкретный материал, накопленный человечеством в этой области, сосредоточен в специальных монографиях (см. гл. XVIII). Ограничимся здесь иллюстрацией многообразия и сложности коагуляционных явлений на примерах, связанных с процессами почвообразования.

Почвы возникают в процессе разрушения горных пород (выветривания, выщелачивания, гидролиза и т. д.). Эти процессы приводят к образованию окислов как нерастворимых, типа SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 (точнее их гидроокисей), так и растворимых типа RO, R_2O (где R — металл). Вследствие значительной гидратации нерастворимых элементов почвы и дальнего взаимодействия при взаимной коагуляции образуются структурированные коагуляты, близкие по свойствам к гелям, называемые коагелями. Все многообразие существующих типов почв определяют коллоидно-химические процессы.

Например, подзолистые почвы, типичные для северных районов нашей страны, образуются в условиях малого содержания органических остатков (гуминовых веществ) и большой влажности, вымывающей окислы основного характера (RO и R_2O). Частицы окислов типа R_2O_3 высокодисперсные и покрытые в этих условиях защитными коллоидами — гуминовыми кислотами, также вымываются. Остающиеся коагели характеризуются высоким содержанием SiO_2 и малым количеством питательных веществ, необходимых для растений.

Наоборот, черноземные почвы средней полосы РСФСР образуются в условиях малой влажности. В этих условиях ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} не вымываются и, взаимодействуя с гуминовыми кислотами, образуют нерастворимые высокомолекулярные коллоидные частицы — гуматы Ca^{2+} и Mg^{2+}. В процессе взаимной коагуляции положительно заряженных частиц R_2O_3 с отрицательно заряженными гуматами и SiO_2 возникают структурированные коагели, составляющие основу для образования плодородной почвы.

Подобным же образом коагуляционные представления позволяют обосновать генезис и других типов почв, в частности, иловых в дельтах рек. Наиболее примечательна в этом отношении дельта Нила, образующегося в результате слияния двух рек — Белого и Голубого Нила. Воды Белого Нила из болот центральной Африки несут большое количество органических (гуминовых) веществ, частично защищающих минеральные частицы. Эта высокодисперсная система является, благодаря защитному действию гуматов, весьма устойчивой, и воды Белого Нила на всем его протяжении характеризуются значительной мутностью. Голубой Нил, стекая с горных хребтов Эфиопии, содержит (вследствие размывания горных пород) большое количество минеральных солей, вызывающих коагуляцию и осаждение гидрофобных минеральных частиц. Поэтому воды Голубого Нила совершенно прозрачны. После слияния двух рек, вода Нила продолжает оставаться мутной, так как концентрация солей в воде Голубого Нила не достигает порога коагуляции, соответствующего сильно гидрофилизированным частицам, содержащимся в воде Белого. Коагуляция наступает лишь в устье, где речная вода встречается с солеными ($c > c_к$) водами Средиземного моря и остановка течения способствует седиментации коагулированных агрегатов, приводящей к образованию плодородной дельты.

На этом примере, как в грандиозной панораме, видна та огромная роль, которую исполняли коагуляционные процессы в создании первых очагов человеческой цивилизации (в дельтах Нила, Евфрата и Тигра, Волги, Дона, Днепра, Амударьи, Дуная и других великих рек).

Процессы взаимодействия между коллоидными частицами дисперсной фазы, рассмотренные в настоящей главе, далеко не всегда идут по типу необратимой коагуляции. Во многих случаях взаимодействие приводит к образованию своеобразных *структурированных* систем, сохраняющих высокую дисперсность. Обратимся теперь к изучению процесса структурообразования и свойств структурированных систем, весьма важных в практическом отношении.

Глава XIV

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

XIV. 1. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ. ЦЕЛИ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образование структур по мере увеличения концентрации дисперсной фазы проходит обычно широкий «спектр» состояний — от истинно жидких (золи) через структурированные жидкости, гели, к твердообразным системам (например, цементный камень), обладающим многими признаками и свойствами твердого тела.

Реальные твердые тела, составляющие основу материальной культуры человечества (например, строительные материалы, металлические и деревянные изделия, одежда, бумага, полимеры) в подавляющем большинстве являются структурированными дисперсными системами (твердообразными структурами). Структурированные жидкости или жидкообразные структуры (например, глинистые растворы, многие промышленные суспензии) также имеют немалое практическое значение.

Возникновение и развитие всех этих пространственных структур, обладающих фазовой устойчивостью, происходит во времени путем сцепления или срастания частиц дисперсной фазы и приводит в системах с жидкой средой к изменению характера течения или к полному отверждению системы (переход: золь → гель). Эти структуры охватывают весь объем дисперсной системы. В зависимости от природы действующих сил сцепления различают, по Ребиндеру два основных типа структур: коагуляционные и конденсационные с фазовыми контактами [24].

Коагуляционные структуры возникают в процессе коагуляции (в первом или втором минимуме) за счет сцепления частиц вандерваальсовыми силами через жидкие прослойки или при их вытеснении; образование этих структур описывается теорией устойчивости (см. раздел XIII.3) с учетом структурной составляющей. Структурообразованию способствует мозаичность, неоднородность поверхности, наличие относительно лиофобных участков (для полимеров — гидрофобных участков цепи) на лиофилизированной поверхности частиц. На таких участках и возникают точечные контакты — первичные звенья структуры.

Управлять структурообразованием можно посредством добавления веществ, модифицирующих поверхность (ПАВ, электролиты).

Так, в системах с водной средой электролиты частично дегидратируют поверхность, способствуя структурообразованию при некоторой оптимальной концентрации. При более высоких концентрациях электролита дегидратация происходит по всей поверхности и в результате коагуляции образуется осадок. Влияние модификаторов напоминает действие лекарственных средств, обычно содержащих ядовитые вещества; оптимальные концентрации способствуют лечению, тогда как более высокие — отравляют организм.

При *дальнем* взаимодействии структурообразованию способствует также оптимальная концентрация электролита, увеличивающая глубину второго минимума; при большей концентрации исчезает потенциальный барьер.

Центры точечных контактов возникают обычно на концах частиц (где сольватирующее силовое поле твердой фазы ослаблено из-за кривизны). Поэтому благоприятным условием для образования структур является анизометрическая форма частиц, особенно палочкообразная, или цепочечная (золи V_2O_5, линейные полимеры).

Оценка прочности возникающих структур основывается на изучении характера контактов (они могут быть точечными или фазо-

выми) и силы контактного взаимодействия. Для этого Бузаг (1927 г.) предложил простой и удобный метод количественной оценки силы взаимодействия посредством измерения числа частиц, прилипших в процессе оседания к горизонтальной пластинке, помещенной в суспензию. Число адгезии (число оседания) γ определяется как отношение числа частиц, оставшихся на пластине после ее поворота на 90° (γ_{90}) или 180° (γ_{180}), по отношению к первоначальному числу частиц * на пластинке.

Усовершенствование этого метода посредством применения магнито-электрической системы в работах Дерягина, Г. Фукса, Щукина и некоторых других позволило непосредственно измерять силы сцепления между двумя пластинками, пластинкой и частицей и между двумя частицами с высокой точностью и чувствительностью (до 10^{-3} дин). Модельные сферические частицы (размером $\geqslant 0{,}2$ мм) прижимались одна к другой действием плавно регулируемой нагрузки в течение времени t, после чего измеряли силу отрыва f_a. Из этой величины можно вычислить удельную (на 1 см^2 плоско-параллельной поверхности) энергию взаимодействия частиц F_a, согласно теории Дерягина:

$$f_c = \pi \bar{R} F_a$$

Это уравнение** подтверждено экспериментально в опытах с модельными сферическими частицами из стекла [24]. Теоретическая оценка возможна на основе расчета глубины потенциального минимума (см. раздел XIII.4), пропорционального F_a. Установлено, что:

величины f_a и F_a возрастают с увеличением времени контакта [3*];

эти величины в жидкой среде оказываются тем меньше, чем больше свободная энергия смачивания, характеризуемая величиной: $\sigma_{тг} - \sigma_{тж} = \sigma_{жг} \cos\theta$ [см. уравнение (V.18)].

Действительно, затекание жидкости в зазор между частицами при их отрыве должно уменьшать $F_a/2$[4*] на величину свободной энергии смачивания (поскольку $\sigma_{тг}$ заменяется на $\sigma_{тж}$). В табл. XIV.1 приведено сопоставление величин $F_a/2$ (эрг/см^2) для гидрофильной и гидрофобной метилированной поверхностей стекла на воздухе и в жидкостях различной полярности.

При смачивании гептаном стеклянные частицы сохраняют еще значительную энергию парного взаимодействия ($F/2 \approx 20$ эрг/см^2),

---

* Подсчет числа частиц производится под обычным микроскопом или ультрамикроскопом.

** Для двух частиц с радиусами R_1 и R_2: $\bar{R} = 2R_1R_2/(R_1 + R_2)$.

[3*] Это может быть связано с постепенным переходом из дальнего потенциального минимума в ближний и превращением точечных контактов в фазовые [24].

[4*] $F_a = 2\sigma_{тж} - \gamma$, где γ — поверхностное натяжение в контактах между прилипшими частицами. Согласно полученным данным (в опытах с метилированным стеклом) в контактах поверхностные силы компенсируются полностью, т. е. $\gamma = 0$, и величина $F/2 = \sigma_{тж}$ отражает взаимодействие твердой поверхности с жидкостью.

Таблица XIV. 1. **Свободные энергии взаимодействия [$F_a/2$ (эрг/см^2)] нормальных и модифицированных поверхностей стекла в различных средах**

Поверхность	Среда		
	воздух	гептан	вода
Стекло	$\geqslant 40$	~ 20	$\leqslant 0{,}01$
Стекло метилированное	22	$\leqslant 0{,}01$	40

и коагулируют: наоборот, при смачивании гидрофобных частиц метилированного стекла гептаном, энергия смачивания составляющая ≈ 20 эрг/см^2 ($\sigma_{ж г} \approx 20$ эрг/см^2; $\cos\theta \approx 1$), полностью компенсирует энергию взаимодействия частиц в воздухе так, что в гептане частицы не сближаются ($F_a/2 \approx 20 - 20 \approx 0$), расклинивающее давление П между частицами положительно и дисперсная система такого типа устойчива. Водой эти частицы не смачиваются ($\cos\theta < 0$), она оттекает от зоны контакта, возникает капиллярная стягивающая сила ($\Pi < 0$), $F_a/2$ увеличивается до 40 эрг/см^2 и система оказывается неустойчивой.

Исследование контактных взаимодействий позволяет оценить толщины жидких прослоек между твердыми фазами. Так, низшие жирные углеводороды полностью вытесняются из зазора между кварцевыми дисками, тогда как растворы электролитов и ПАВ при контактных напряжениях 0,5—2,5 МПа сохраняют остаточный слой, увеличивающий толщину от 0,04 до 0,2 мкм по мере роста ζ-потенциала. Также уменьшается с разбавлением и увеличивается с ростом c значение γ_{90} в соответствии с теорией взаимодействия диффузных слоев (XIII. 14а) : $\gamma_{90} = k_1 + k_2 \lg c$, где k_1 и k_2 — константы.

Время контакта сферических частиц полистирола с подложкой того же состава t_a определявшееся посредством ультрамикроскопического наблюдения отдельной частицы, возрастало с увеличением c электролита (и заряда иона, в соответствии с лиотропным рядом); резкий рост t_a обнаруженный при $c > 0{,}8$ м, может быть интерпретироваи как переход из дальнего потенциального минимума в ближний *.

Приведенный материал является хорошей иллюстрацией к теории устойчивости ДЛФО, подтверждает ее основные положения и может быть использован (во всяком случае — для модельных монодисперсных сферических частиц **) при расчетах прочности коагуляционных структур.

Таким образом, коагуляционные структуры образуются путем *сцепления* частиц вандерваальсовыми силами в звенья, цепочки, пространственные сетки — рыхлые каркасы из первичных частиц, их цепочек и агрегатов.

Структуры с фазовыми контактами образуются в результате *срастания* частиц при спекании, прессовании, изотермической перегонке с выделением новой дисперсной фазы, кристаллизации из растворов или расплавов, а также в процессах конденсации полимеров.

* *Реут Б. И., Усьяров О. Г.* — Коллоид. ж., 1981, т. 43, № 5, с. 101—106.

** Размером около 1 мм, с дальнейшей экстраполяцией до 10 нм.

Растворение компонентов и последующее выкристаллизовывание их гидратных форм (обычно, менее растворимых) из пересыщенных растворов составляет основу твердения цементов и других минеральных вяжущих (известь, гипс). Образованием и свойствами этих структур можно также в значительной степени управлять, вводя ПАВ в электролиты.

Непосредственные фазовые контакты между частицами (в отсутствие жидких прослоек) сообщают конденсационным структурам значительно большую прочность и хрупкость (а также необратимость при разрушении), по сравнению со структурами первого типа.

Следует отметить, однако, что и гели (коагуляционные структуры) постепенно упрочняются во времени; они сжимаются, освобождая часть заключенной в сетке (интермицеллярной) жидкости. Это явление называемое синерезисом, обусловлено нарастанием числа и прочности контактов между частицами во времени, а в некоторых случаях — появлением кристаллизационных мостиков, соединяющих частицы (как в системах второго типа). Такой процесс срастания частиц может, в предельных случаях привести к образованию монолитных сплошных тел. Так, в течение геологических эпох в природе иногда протекает процесс: золь SiO_2 → силикагель → опал → халцедон → кварц. Синерезису благоприятствуют все факторы, способствующие коагуляции.

Превращение первого типа структуры во второй и в дальнейшем в монолитное твердое тело на практике зачастую происходит путем высушивания, прессовки и спекания коагуляционных структур.

Спекание в процессе прессовки составляет основу порошковой металлургии, созданной впервые Соболевским (1827 г.) в России для изготовления изделий из цветных и благородных металлов (монет и др). Преимущества ее перед механической обработкой и литьем, приводящими к потере металла (стружки, концы слитков) и возможность безотходного производства сделали в настоящее время это направление новой отраслью металлургии, особенно экономичной и важной для получения легированной стали.

Твердообразные структуры обоих типов имеют большое практическое значение, поскольку к ним относятся цементы, бетоны и другие вяжущие, грунты, глинистые суспензии, различные пасты, смазки, синтетические волокна, эластомеры и многие другие материалы.

При изучении свойств этих структур следует прежде всего иметь в виду единство и в то же время глубокое различие между понятиями *вещества* и *материала*, состоящего из этого вещества. Вещество характеризуется набором химических и физических свойств, материал — теми свойствами, которые определяют практическое его использование. Важнейшим в этом смысле является совокупность механических свойств — прочности, упругости, эластичности, пластичности и др. Поскольку эти свойства теснейшим образом связаны со структурой, они называются структурно-механи-

ческими. Среди них наибольшее для практики значение имеют упругопластические свойства, характеризующие способность тел сопротивляться деформациям, возникающим в результате внешних воздействий. Эти свойства определяют возможность использования тех или иных структурированных систем в качестве строительных и конструкционных материалов.

Раздел современной коллоидной химии, изучающий эти свойства, называется физико-химической механикой. Эта дисциплина изучает зависимость реологии * дисперсных систем и материалов от физико-химических явлений на границах раздела фаз (поверхностных явлений), от свойств поверхностных слоев. Основная задача этого большого направления, возникшего на стыке механики сплошных сред, гидродинамики, физики твердого тела, физической и коллоидной химии — предсказание изменения свойств материала под воздействием деформирующих усилий и получение новых материалов с заданными механическими свойствами на базе химического строения и физико-химических параметров веществ, образующих эти материалы. Развитие этой отрасли, в основном связанное с работами Ребиндера [12] и его школы (Сегаловой, Щукина, Трапезникова и других ученых **) создает научные основы важнейших производственных процессов.

Познакомимся в общих чертах с основами реологии дисперсных систем. Для этого необходимо, прежде всего, вспомнить элементы механики.

Существует два основных вида деформаций: растяжение (или сжатие) и сдвиг, соответствующие нормальному и тангенциальному напряжениям.

Нормальное напряжение — есть не что иное, как давление P. В механике сплошных сред доказывается, что в случае несжимаемых материалов, каковыми является большинство дисперсных систем, все виды деформации (растяжение, сжатие, кручение и др.) можно свести к основной — деформации сдвига под действием *напряжения сдвига* τ ($Н/м^2 = Па$ или $дин/см^2 = 0{,}1$ Па). Скорость деформации является в этом случае скоростью сдвига.

Деформации выражают обычно посредством безразмерных величин $\varepsilon = l/x$ (растяжение) и $\gamma = z/x$ (сдвиг), где x — исходный параметр, l и z — смещения (рис. XIV. 1).

Дифференцируя по времени t и изменяя порядок дифференцирования (z и t — независимые переменные), находим для простого сдвига:

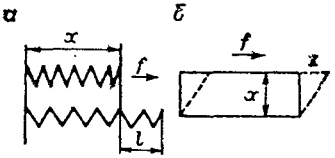
$$d\gamma/dt = \frac{d}{dx}\left(\frac{dz}{dt}\right) = \frac{du}{dx}$$

Скорость деформации равна градиенту скорости течения. Учение о деформациях устанавливает общие законы для твердых и

---

* Реология — раздел механики, изучающий деформации и текучесть вещества, связь между внешними воздействиями на микросистемы и их ответным изменением (деформацией) во времени.

** *Щукин Е. Д.* — БСЭ, 3-е изд., 1977, т. 27, с. 352.



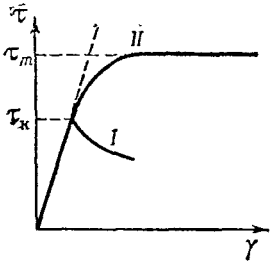


Рис. XIV. 1. Схема деформаций при растяжении (*а*) и сдвиге (*б*).

Рис. XIV. 2. Диаграмма: напряжение — деформация.

жидких тел, стирая между ними четкие границы: термины «твердообразный» и «жидкообразный», удобные для обиходных представлений, будут в дальнейшем уточнены.

Деформации могут быть *обратимыми* и *остаточными*. В соответствии с этим тела делятся на *упругие* и *пластичные*.

Деформация упругих тел описывается законом Гука, выражающим прямую пропорциональность между приложенным напряжением (сила/площадь) τ и возникающей деформацией γ:

$$\tau = G\gamma \qquad \text{(XIV. 1)}$$

Коэффициент пропорциональности G, называемый модулем сдвига, характеризует *жесткость* тела.

Обратимость деформации, характерная для упругих тел, заключается в том, что при снятии нагрузки все геометрические параметры приобретают исходные значения. При $\tau > \tau_к$, где $\tau_к$ — предел упругости, происходит либо разрушение, в случае хрупких тел (кривая *I*, рис. XIV. 2 *), либо возникают остаточные деформации, характерные для пластичных тел (кривая *II*, рис. XIV. 2). В этом случае устанавливается течение с постоянной скоростью, при постоянном $\tau \approx \tau_m$ напряжении (рис. XIV. 2), отвечающем пределу текучести (прочности).

Вязкие тела отличаются от пластичных тем, что текут при любых напряжениях ($\tau = 0$).

Течение идеально вязких тел (жидкостей) описывается известным законом Ньютона, который в случае сдвига выражается в следующей форме

$$\frac{f}{s} = \tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \qquad \text{(XIV. 2)}$$

где f — сила вязкостного сопротивления; η — динамическая вязкость.

Закон Ньютона является определением понятия η **

$$\eta = \frac{\tau}{d\gamma/dt} \qquad \text{(XIV. 3)}$$

---

* Кривые рис. XIV. 2 получены при $d\gamma/dt = \text{const}$.

** Сила сопротивления сдвигу, возникающая при относительном движении двух смежных слоев «идеальной» жидкости (или газа), пропорциональна градиенту скорости вдоль оси, нормальной к направлению потока жидкости (газа). Коэффициент пропорциональности носит название динамической вязкости.

Понятия «жидкий» и «твердый» материал не являются абсолютными и связаны (см. далее) со скоростью деформации [23]. Тем не менее, многие структурированные системы с низким содержанием дисперсной фазы, характеризующиеся малой прочностью (малым числом контактов), обладают текучестью, близкой к текучести чистых жидкостей. Для изучения особенностей течения подобных систем, также как и неструктурированных суспензий и золей, применяют обычный для жидкостей метод капиллярной вискозиметрии, основанный на измерении объемной скорости течения через капилляр.

XIV.2. ВЯЗКОСТЬ И УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Примерами структурированной жидкости могут служить разбавленные суспензии глин, плазма крови. Во многих случаях они обладают повышенной, по сравнению с дисперсионной средой, вязкостью, но, вообще говоря, величина η отнюдь не является критерием структурообразования. Например, вязкость плазмы оказывается значительно меньшей, чем η обычных бесструктурных жидкостей типа глицерина. Наличие структуры изменяет характер кривых течения; поэтому исследование зависимости скорости течения от приложенного давления позволяет во многих случаях судить о структурообразовании.

Применение закона Ньютона (XIV.2) к ламинарному течению в цилиндрическом капилляре или трубке, характеризуемому условием: $\mathrm{Re} < 2300$ (где $\mathrm{Re} = ud/\nu$ — критерий Рейнольдса; d — диаметр капилляра; ν — кинематическая вязкость) приводит к формуле Пуазейля

$$Q = us = \pi P r^4/8\eta l = K/\eta \cdot P \qquad \text{(XIV.4)}$$

где Q — расход жидкости (поток) в единицу времени; P — давление; r и l — радиус и длина капилляра; K — константа, определяемая геометрическими параметрами.

Скорость течения воды, даже через самые тонкие поры в жестких мембранах, прямо пропорциональна давлению; для мембран из пористого стекла с порами радиуса 1 им прямая $Q - P$ проходит через начало координат*, течение воды описывается законом Пуазейля (XIV.4). Эта зависимость иногда маскируется деформацией (часто — необратимой) структуры каркаса под давлением, напоминая течение пластичного тела (см. далее), наблюдаемой в глинах, почвах, грунтах и некоторых полимерных матрицах, а также встречным потоком жидкости (электроосмотическим), возникающим вследствие потенциала течения [15, 17].

Законы Ньютона и Пуазейля применимы для чистых жидкостей и растворов, в том числе для многих коллоидных систем.

Вязкость η дисперсной системы (золя, суспензии) увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы. Эта связь выражается законом Эйнштейна

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 = k\varphi \qquad \text{(XIV.5)}$$

где η и η_0 — вязкости коллоидного раствора и чистой дисперсионной среды; $\varphi =$

---

* *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* — В кн.: Progress in Surface and Membrane Science. N. Y.: Acad. Press., 1981, v. 14, p. 69—130.

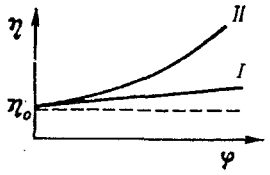


Рис. XIV. 3. Зависимость вязкости от объемной доли дисперсной фазы для бесструктурного (*I*) и структурированного (*II*) золей.

$= V_d/V$ — объемная доля дисперсной фазы (V_d) в общем объеме системы (V); k — константа, определяемая формой частиц.

Физический смысл этого закона заключается в том, что относительное приращение вязкости прямо пропорционально относительному содержанию дисперсной фазы. Чем больше φ, тем сильнее выражено тормозящее влияние частиц (не обладающих внутренней текучестью) на поток. Расчеты, проведенные Эйнштейном, показали, что для сферических частиц $k = {}^5/_2$. В этом случае уравнение (XIV. 5) может быть записано в следующей форме:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5\varphi) \qquad \text{(XIV. 5а)}$$

Экспериментальные данные* для некоторых коллоидных растворов подтверждают линейный характер зависимости η от φ (кривая *I*, рис. XIV. 3); такие жидкости называются обычными или ньютоновыми жидкостями.

В общем случае ньютоновыми называются тела, вязкость которых η не зависит от напряжения сдвига, т. е. является постоянным параметром в уравнении (XIV. 2).

Структурированные коллоидные системы отличаются от обычных тем, что не подчиняются законам Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна. Для них значение η обычно возрастает с ростом φ значительно сильнее (кривая *I*, рис. XIV. 3), чем это следует из (XIV. 5).

Тела, вязкость которых непостоянна и является функцией напряжения сдвига в уравнении Ньютона, называются неньютоновыми**. Для них характерны кривые типа *II* (рис. XIV. 3).

При малых *P* наблюдается медленное течение с линейной зависимостью *Q* от *P* и очень малым наклоном, соответствующим весьма высоким значениям η (XIV. 4). Анализ этого участка показал, что время перемещения частицы от одного контакта к другому превышает время установления контакта. Связи успевают обратимо восстанавливаться и течение, таким образом, происходит при совершенно неразрушенной структуре. Это явление называется ползучестью.

Для некоторых материалов (например, льда) ползучесть $\left(\frac{d\gamma/dt}{\tau} = \frac{1}{\eta_{max}} = \operatorname{tg}\alpha\right)$ настолько мала, что участок *OA* (рис. XIV. 4) практически сливается с осью абсцисс и можно говорить о предельном статическом напряжении сдвига τ_s, ниже которого тело практически не течет. Эта величина по смыслу близка пределу упругости $\tau_к$, поскольку при $\tau < \tau_s$ структурную сетку можно рассматривать как сплошной статический твердообразный упругий каркас (матрицу).

* Для лиофильных систем в величину V_d включается также объем сольватных оболочек.

** Вязкость их также описывается уравнением (XIV. 2), но $\eta = \eta(\tau)$ [23].

Далее, с ростом τ начинается постепенное разрушение временных контактов между элементами структуры и образованием других: возникает *динамическое равновесие*, $d\gamma/dt$ резко возрастает и для многих пластичных тел реологическая кривая выходит на линейный участок BC, отражающий нарастающее разрушение структуры. Изучение реологических свойств пластичных тел было впервые проведено выдающимся русским ученым Шведовым (1889 г.); закон течения в области разрушения структуры для этих тел (участок BC) описывается уравнением Шведова — Бингама:

$$\tau = \tau_d + \eta^* \cdot d\gamma/dt \qquad \text{(XIV. 6)}$$

Величина τ_d (находимая путем экстраполяции прямой BC на ось τ) называется предельным динамическим напряжением сдвига и характеризует сдвиговую прочность структуры. Постоянная η^* носит название пластической вязкости; она учитывает (через $\eta^* \cdot d\gamma/dt = \tau - \tau_d$) ту часть сопротивления деформации, которая пропорциональна скорости сдвига. Другая часть сопротивления, не зависящая от $d\gamma/dt$, учитывается величиной сдвиговой прочности τ_d. Напряжение как бы разбивается на две составляющие: необходимое для разрушения структуры (τ_d) и осуществляющее течение ($\tau - \tau_d$); однако фактически, оба процесса сосуществуют во времени. Определение τ_d посредством экстраполяции отрезка BC на ось абсцисс количественно характеризует прочность структуры *.

Величина τ_d теоретически определяется параметрами структуры и концентрацией сферических частиц n — числом частиц радиуса a в единице объема сетки [23]:

$$\tau_d = \frac{4}{27} nW \left(\frac{r_0}{2h}\right)^{1/2} \qquad \text{(XIV. 8)}$$

где $r_0 = 2(a + h)$; $2h$ — расстояние между поверхностями частиц в минимуме потенциальной кривой (рис. XIII. 5); W — энергия парного взаимодействия.

---

* Экспериментально для жидкопластичных систем находят кривую зависимости расхода Q жидкости, протекающей через капилляр, от давления P, сходную по форме с кривой $d\gamma/dt$ (но более сложную). Пластическое течение описывается уравнением [23], сводящимся к (XIV. 4) при $P \to \infty$:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8\eta l}(P - P_d) \qquad \text{(XIV. 7}$$

В первом приближении для цилиндрического капилляра: $f = P_d \pi r^2 = \tau_d \cdot 2\pi r l$ $P_d = 2\frac{l}{r}\tau_d$ $\left(\text{более точно } P_d = \frac{8l}{3r}\tau_d\right)$; по этой формуле из P_d найденного посредством экстраполяции отрезка кривой Q, P) вычисляют τ_d.

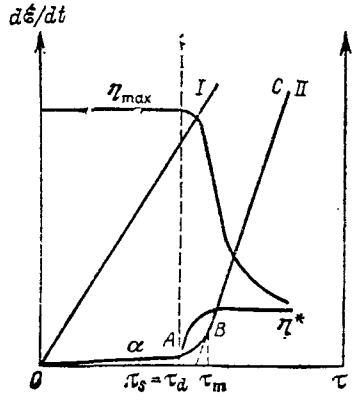


Рис. XIV. 4. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига.

Участок BC пластического течения, характеризующий равновесное состояние разрушения и восстановления структуры может быть описан также уравнением Ньютона (XIV.2) с переменной вязкостью. Из (XIV.2) и (XIV.6) следует

$$\eta = \eta^* + \frac{\tau_d}{d\gamma/dt} = \eta^* \frac{\tau}{\tau - \tau_d} \qquad \text{(XIV.9)}$$

Из (XIV.9) видно, что с ростом τ значение η уменьшается и в пределе, при $\tau \gg \tau_d$ стремится к η^*; кривая течения должна выходить на прямую для ньютоновой жидкости с полностью разрушенной структурой; однако, практически еще до полного разрушения течение становится турбулентным и все закономерности, установленные для ламинарного течения нарушаются.

Значения η при течении могут изменяться на несколько порядков (см. рис. XII.4); от η_{max}, отвечающего полностью неразрушенной структуре, до η^*, характерного для предельно разрушенной структуры. Так, для суспензий бентонитовых глин $\eta_{max} \sim 10^7$, $\eta^* \sim \sim 10^{-1}$ П.

Следует отметить, что кривые течения могут иметь иной вид; так, для концентрированных систем, содержащих >30 % дисперсионной фазы в виде мелких частиц, наблюдается иногда не уменьшение, а возрастание вязкости с ростом P. Это явление, открытое Рейнольдсом (1885 г.) получило название д и л а т а н с и и*.

Предполагается, что в этих, относительно устойчивых системах** частицы собраны в плотные, небольшие агрегаты, разделенные прослойками воды, в которой они перемещаются сравнительно свободно. С ростом τ агрегаты разрушаются и частицы образуют прочную пространственную сплошную сетку, хотя и менее плотную, чем начальная структура, но ограничивающую движение частиц; увеличение объема приводит к всасыванию влаги в дилатантную область извне. Наглядным примером этого явления может служить высыхание берегового песка вокруг свежего следа ноги. Явление дилатансии весьма нежелательно во многих технологических процессах, поскольку требует повышения расхода энергии на перемешивание, нарушает работу коллоидных мельниц и др., борьба с ним возможна посредством повышения устойчивости системы. Дилатансия свойственна также некоторым растворам полимеров.

Исследование кривых течения показывает, что основой тех или иных реологических свойств и связанных с ними параметров системы является *межчастичное* взаимодействие и устойчивость дисперсных систем, ими обусловленная [23].

Существование сплошного статического каркаса, обладающего упругостью $\tau \leqslant \tau_s > 0$ позволяет считать такие системы *твердообразными*, несмотря на то, что они могут, например, подобно жидкостям, вытекать из наклоненного сосуда под действием силы тяжести ($\tau > \tau_s$). Таковы растворы желатины при $c \geqslant 1$ %, если зна-

---

* Интересно, что открытие было сделано в связи с попыткой построения модели мирового эфира. Термин «дилатансия» означает расширение, увеличение объема.

** Неустойчивые (коагулированные) суспензии образуют крупные рыхлые агрегаты; в то же время системы, полностью устойчивые, агрегатов не образуют.

чения pH удалены от ИЭТ; они обнаруживают непрерывный переход от жидких ($\tau_s = 0$; $\tau_d > 0$) к твердообразным ($\tau_d > \tau_s > 0$) структурам при увеличении концентрации желатины или уменьшении температуры. С ростом концентрации дисперсной фазы τ_s увеличивается, образуется *гель*.

Исследовать системы с малой текучестью методом капиллярной вискозиметрии нельзя. Для измерения деформации сдвига в таких системах помещают вертикальную пластинку, соединенную с динамометром (метод Вейлера—Ребиндера) [2, с. 262]. При опускании столика, на котором находится система, наблюдают (при помощи горизонтального микроскопа) движение какой-либо точки пластинки, по которому находят относительную деформацию сдвига γ.

Характерные черты изменений деформации по времени обнаруживаются при рассмотрении простейших моделей, состоящих из комбинаций упругих (пружины) и вязких (поршни) элементов. Эта аналогия отнюдь не формальна, поскольку в реальных телах упругие элементы (накапливающие энергию) представлены сетчатой структурой геля (или студня) или макромолекулярной цепью, а вязкие (рассеивающие энергию) — относительным смещением элементов структур или цепей.

Рассмотрим модель — *тело Шведова — Максвелла,* представляющую собой последовательное соединение пружины и поршня с отверстиями, помещенного в вязкую жидкость* (рис. XIV.5, *а*).

Примером такого тела может служить полиизобутилен. Приложение к системе постоянного усилия τ приводит вначале к мгновенной упругой деформации пружины ($\gamma = \tau/G$), а затем к равномерному движению всей модели [$d\gamma/dt = \tau/\eta$, согласно (XIV.3)], определяемому вязким сопротивлением. Зависимость γ от t, изображенная на рис. XIV.5, *б*, описывается суммарным уравнением, следующим из уравнений (XIV.1) и (XIV.3):

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} \qquad \text{(XIV.10)}^{**}$$

После снятия напряжения ($\tau = 0$) происходит лишь частичное возвращение системы к исходному состоянию, а именно — на величину обратимой деформации.

Интересен случай мгновенного растяжения с сохранением в дальнейшем постоянного значения удлинения l. При этом сила вязкого сопротивления тормозит сокращение пружины и напряжение спадает постепенно во времени (релаксирует). Поскольку

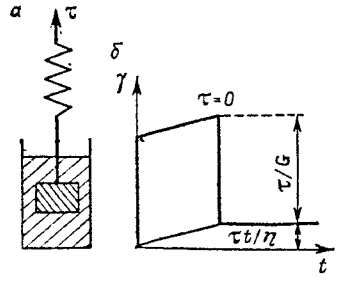
---

* В модели Шведова вводится еще вязкое трение у стенок, не зависящее от скорости; в модели Максвелла оно отсутствует.

** В модели Шведова

$$d\gamma/dt = d\tau/G\,dt + (\tau - \tau_к)/\eta \qquad \text{(XIV.10а)}$$

откуда также следует уравнение (XIV.11).



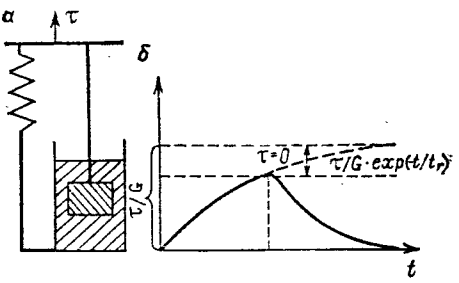


Рис. XIV. 5. Тело Шведова — Максвелла:
а — модель; *б* — кинетика деформации при постоянном напряжении.

Рис. XIV. 6. Тело Кельвина (обозначения, см. XIV. 5).

$d\gamma/dt = 0$, то, разделяя переменные и интегрируя (XIV.10) при $\tau = \tau_0$, $t = 0$ получим:

$$\int_{\tau_0}^{\tau} d\tau/\tau = -G/\eta \int_0^t dt; \qquad \ln(\tau/\tau_0) = -G/\eta \cdot t$$

Вводя обозначение $\eta/G = \tau$, находим выражение для изменения напряжения во времени:

$$\tau = \tau_0 \exp(-t/t_r) \qquad \text{(XIV. 11)}$$

Величина t_r, согласно (XIV. 8), представляет собой то время, в течение которого начальное напряжение в системе (τ_0) уменьшается в *е* раз. Чем больше t_r, тем медленнее ослабевает (рассасывается) напряжение в системе. Величина t_r, называемая временем релаксации системы, является (см. дальше), одним из важнейших параметров физико-химической механики.

Из (XIV. 11) следует, что при $t \gg t_r$, $\tau \to 0$, т. е. для сохранения деформации не требуется силы и деформация оказывается необратимой, что является признаком жидкости. Поэтому тело Максвелла следует считать упруговязкой жидкостью.

Рассмотрим вторую модель — *тело Кельвина* — параллельное соединение упругого и вязкого элемента (рис. XIV. 6, *а*). В этой модели нижний конец пружины закреплен неподвижно. Примером тела Кельвина является набухшая в масле резина.

Приложение постоянного усилия τ приводит поршень в движение, но скорость его постепенно уменьшается, так как пружина берет на себя все большую часть усилия. Анализ движения, основанный на использовании тех же формул [15, с. 48], приводит к выражению:

$$\gamma = \frac{\tau}{G}[1 - \exp(-t/t_r)] \qquad \text{(XIV. 12)}$$

Зависимость γ от t представлена графически на рис. XIV. 6, *б*. Кривая постепенно приближается к предельной величине упругой деформации (τ/G). При снятии напряжения система возвращается

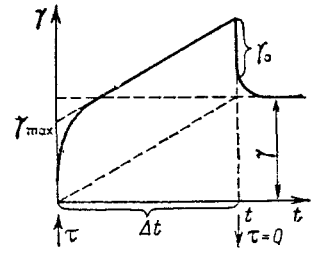


Рис. XIV. 7. Кинетика деформации реального упругопластического тела при постоянном напряжении.

в исходное состояние с уменьшающейся скоростью. Этот процесс замедленной обратимой деформации, характерный для упруговязких тел, называется упругим последействием и способность к нему представляет собой свойство эластичности (в отличие от упругости, для которой характерны «мгновенные» деформации, возникающие и спадающие со скоростью звука). Упругое последействие, характерное для коагуляционных структур, связано, как показал Щукин, с взаимной ориентацией анизометричных частиц в направлении сдвига. Быстрая высокоэластическая деформация ($t \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ с) обусловлена поворотом частиц вокруг коагуляционных контактов, медленная (t порядка минут) — перемещением этих узлов вдоль поверхности одной из частиц. Изменения свободной энергии системы, связанные с этими деформациями, в отличие от упругих, имеют энтропийный характер. Ориентация частиц ($\Delta S < 0$) сменяется после разгрузки самопроизвольной дезориентацией и эластическая деформация медленно спадает до нуля в процессе возрастания энтропии ($\Delta S > 0$; $\Delta F \approx -T\Delta S < 0$)

Рассмотренные модели (а также более сложные их комбинации) отражают в известной степени свойства реальных систем, а экспериментальные кривые $\gamma - \tau$ и $\gamma - t$ позволяют найти параметры, характеризующие их структурно-механические свойства. Пример кривой $\gamma - t$, полученной для реальной системы (цемент, глинистая паста) при $\tau = \text{const}$ (рис. XIV. 7), представляет собой сочетание кривых, типичных для упруговязкой и эластичной моделей.

При действии нагрузки в первый момент наблюдается упругая деформация (γ_0), далее упругое последействие ($\gamma_{max} - \gamma_0$), переходящее в пластическое течение (γ_1). После снятия нагрузки система лишь частично возвращается к исходному состоянию, а именно — на величину упругой γ_0 и эластической $\gamma_{max} - \gamma_0$ деформаций. Из этих кривых можно графическим путем определить упругопластические параметры

модуль упругости	$G_1 = \tau/\gamma_0$
модуль эластичности	$G_2 = \tau/(\gamma_{max} - \gamma_0)$
пластическую вязкость [согласно XIV,6]	$\eta^* = (\tau - \tau_к)\, t_1/\gamma_1$
эластическую вязкость	$\eta_2 = (\tau - \tau_к)\, (d\gamma/dt)_{t \to 0}$

и некоторые другие параметры, характеризующие количественно структурно-механические свойства исследуемой системы. Научное обоснование разработки технологии получения материалов с заданными свойствами как раз и заключается в исследовании этих параметров с целью смещения их в нужную сторону путем изменения состава или введения тех или иных добавок.

Большой интерес представляют также параметры η_{max} и t_r, объединяющие свойства твердых и жидких тел. Согласно современным представлениям, даже для истинно твердых тел, например для монокристаллов, должна существовать сверхмедленная ползучесть при неразрушенной структуре (при $\tau < \tau_s$ со значениями $\eta_{max} \approx \approx 10^9$ и более, (10^{24} Па·с). Такая ползучесть с постоянной величиной η_{max} обнаружена для многих твердых тел (например, для льда $\eta_{max} \approx 10^{10}$, для цинка $\approx 3 \cdot 10^{14}$ Па·с).

Таким образом, зависимость $\eta - \tau$ выражается как для жидких, так и для твердых тел одной и той же кривой, приведенной на рис. XIV.4. Для твердых упругопластичных тел $\Delta\eta = \eta_{max} - \eta$ * на много порядков больше, чем для жидких, и по достижении предела прочности (текучести) τ_m наступает лавинообразное разрушение структуры с последующим пластическим течением. В упругохрупких телах течение не наблюдается, так как предел прочности, соответствующий хрупкому разрыву, достигается с ростом τ раньше, чем предел текучести. Однако, если воспрепятствовать возникновению разрывов путем всестороннего сжатия, хрупкое тело стаиовится пластичным.

Вернемся к рассмотрению времени релаксации t_r. Этот важный параметр, равный отношению вязкости системы η к ее жесткости G, обладает замечательной особенностью, объединяющей свойства жидкостей и твердых тел.

Если время воздействия на тело (или систему) значительно превышает время релаксации ($t \gg t_r$), тело обладает свойствами жидкости, если $t \ll t_r$, *то же самое тело является твердым*. Так, лед, представляющий собой твердое кристаллическое тело, при длительных воздействиях течет и течение ледников полностью описывается закономерностями, характерными для истинно вязких жидкостей [см. уравнение (XIV.3)]. Наоборот, жидкая вода при мгновенных воздействиях обладает упругостью и хрупкостью, характерной для твердых тел. Так, камень, брошенный под малым углом, упруго отражается от поверхности воды (так называемые «блинчики»), пуля, также отражающаяся от поверхности воды, разбивает текущую струю с хрупким разрывом *.

Интересно отметить, что при кратковременных воздействиях реологические свойства моделей обращаются, а именно: тело Максвелла ведет себя как упругий материал (поскольку не успевают возникнуть остаточные деформации); тело Кельвина — как вязкая жидкость (вклад упругих сил незначителен вследствие малости деформации).

Несмотря на отмеченную принципиальную общность свойств твердых дисперсных систем и жидких, можно использовать величину t_r (при $\tau < \tau_m$), согласно Трапезникову, в качестве критерия для разделения систем на *твердопластичные* (твердообразные), для

---

* Более строго следует учитывать также инерционные силы, связанные с плотностью тела d: чем выше d, тем «тверже» тело.

которых $t_r > 10^5$ с и *жидкопластичные* (жидкообразные) ($t_r < 10^5$ с).

Мы рассмотрели важнейшие параметры, характеризующие реологию дисперсных систем. Они необходимы для рационального использования существующих тел и для создания новых материалов с заданной структурой и свойствами. Для решения этих основных задач необходимо изучение как физико-химических закономерностей процессов структурообразования, так и процессов деформации и разрушения структур.

XIV.3. ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Процессы разрушения представляют значительный интерес не только для размола материалов (например, цемента) и получения дисперсных систем, но также для изучения практических условий разрушения твердых тел при их эксплуатации, особенно в условиях «усталостного» понижения прочности.

Прочность, как и межфазная свободная энергия, является макроскопической характеристикой микроскопических сил сцепления (см. раздел XIV.1). Последние можно оценить в первом приближении, например, для ионных решеток, пользуясь законом Кулона: $f = e^2/d^2$, где $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ CGS Eq; $d \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см — расстояние между центрами ионов. Прочность на 1 см^2 поверхности: $\tau = fv = f/A$, где $A = 10^{-15}$ см^2 — площадь, приходящаяся на один ион. Расчет дает $\tau \approx 2 \cdot 10^{11}$ — дин/см^2 или 2 г/мм^2. Прочность реальных тел оказывается на несколько порядков меньшей; это различие объясняется дефектностью структуры — наличием микротрещин, дислокаций, местных внутренних напряжений и пр.

Взаимодействие со средой, изменяя σ, может привести к значительному уменьшению прочности. На этом основан так называемый «эффект Ребиндера», заключающийся в адсорбционном понижении прочности при воздействии ПАВ. Проникая, вследствие поверхностной подвижности, к зоне предразрушения (например, вершине трещины), молекулы ПАВ снижают σ, уменьшая работу образования новой поверхности. Следовательно, *сущность эффекта Ребиндера заключается в облегчении деформации и разрушения вследствие снижения* σ. Акт адсорбции должен происходить одновременно с актом разрыва связи в момент образования новой элементарной ячейки поверхности. Таким образом, для адсорбционного понижения прочности (в отличие от коррозии) характерно обязательное сочетание действия среды и механических напряжений *.

Адсорбция ПАВ сопровождается сольватацией поверхности, приводящей к появлению положительного расклинивающего давления (см. разделы XIII.2 и XIII.4) развитию новых микротрещин и,

---

* *Щукин Е. Д., Ребиндер П. А.* — Усп. физ. наук, 1972, т. 108, с. 3; *Щукин Е. Д.* Эффект Ребиндера — В кн.: Наука и человечество. М.: Знание, 1970, с. 336—397.

наконец, к разрушению тела под действием небольших нагрузок.

Для металлов поверхностно-активной средой служат жидкие металлы. Адсорбционное понижение предела прочности может сделать его значительно меньшим, чем предел текучести; это приводит к хрупкому разрыву тел, пластичных в обычных условиях. Например, стальные оси иногда ломаются при расплавлении баббита в подшипниках. Разрушающее действие среды особенно проявляется в условиях «усталости» металлов под действием многократных нагрузок.

Для ионных кристаллов активными являются полярные среды — растворы электролитов и ПАВ, сама вода, разрушающая твердые минералы, кристаллические структуры, стекла. Примером понижения прочности может служить известный опыт, в котором ножницами режут листовое стекло, погруженное в мыльную воду, или использование мыльной пены при бритье.

В коагуляционных структурах, например в коагелях глин, уменьшение сил сцепления в контактах приводит к сильному разжижению структуры, повышению текучести при той же объемной доле дисперсной фазы. Так, концентрированные глинистые растворы, используемые при бурении, содержат всего $\sim 30\ \%$ воды, однако обладают текучестью, вследствие введения ПАВ — (обычно щелочных вытяжек из бурого угля, содержащих высокомолекулярные ПАВ — гуматы). Этот эффект адсорбционной пластификации характерен и для других структурированных систем.

Наибольшее понижение прочности наблюдается при некоторой оптимальной температуре, поскольку при понижении температуры уменьшается поверхностная подвижность, а повышение ее приводит к увеличению пластичности и самозалечиванию дефектов. Этот пример показывает, что без исследования зависимости прочностных свойств от физико-химических параметров невозможно осуществить целенаправленный выбор условий сохранения или разрушения структуры.

На основе исследования этих закономерностей Ребиндер выдвинул весьма интересную идею «создания прочного материала через разрушение». Суть идеи заключается в повышении прочности твердого тела путем разрушения его по всем дефектам (снижающим реальную прочность), с последующим прочным сращиванием образовавшихся частиц. Такое упрочнение достигается в производстве бетона. Задача состоит в том, чтобы на начальном этапе бетонная смесь при минимальном содержании воды * обладала бы легкоподвижностью, т. е. была бы удобной при укладке. Последнее соответствует наименьшей прочности структуры и достигается разрушением путем механического воздействия и введения добавок ПАВ. Получаемый таким способом бетон обладает значительно более высоким пределом прочности τ_m, чем обычный, полученный без применения ПАВ [12].

Многие коагуляционные системы обладают способностью к обратимому разрушению и восстановлению структуры. Познакомимся

* Излишки воды приводят к малой морозостойкости и увеличению открытой пористости бетонного камня и, следовательно, к образованию новых дефектов.

с этим интересным и важным в практическом отношении свойством структурированных систем, называемым тиксотропией.

Тиксотропия представляет собой обратимый переход золь → гель протекающий при механическом воздействии. Примером тиксотропной системы может служить суспензия бетонитовой глины. При концентрациях дисперсной фазы $\approx 10\,\%$ суспензия утрачивает текучесть, застывает и приобретает упругие свойства, деформируясь вполне обратимо при небольших нагрузках. Однако после встряхивания ее, например в мерном цилиндре, она полностью разжижается. Если оставить суспензию в покое, она через некоторое время θ, называемое тиксотропным периодом, становится вновь твердообразной.

Явление тиксотропии объясняется разрывом контактов, образующих структуру геля, с последующим обратимым их восстановлением в процессе броуновского движения частиц. Поэтому физический смысл θ близок к периоду медленной коагуляции и определяется скоростью диффузии, а также высотой энергетического барьера. Значения θ для реальных систем могут составлять как доли секунды, так и десятки часов. Строгой количественной теории тиксотропии до настоящего времени не существует, несмотря на огромное практическое значение этого явления.

Рассмотрим некоторые примеры тиксотропных систем. Исследование тиксотропных свойств грунтов чрезвычайно существенно при прокладке дорог для железнодорожного и автомобильного транспорта, а также линий метрополитена. Многие тиксотропные грунты, в обычных условиях вполне твердые, легко разжижаются при вибрациях, связанных с прохождением транспорта или работой машин, что может явиться причиной аварий.

Типичные тиксотропные системы — оползни и плывуны.

В качестве примера положительной роли тиксотропии можно привести глинистые растворы, применяемые при турбинном способе бурения нефтяных скважин.

Раствор, нагнетаемый по трубе в скважину под большим давлением, вращает турбобур, а затем поднимается вдоль трубы вверх, закрепляя стенки глинистыми частицами (в результате его фильтрации) и вынося куски выбуренной породы на поверхность. Этот глинистый раствор должен обладать тиксотропными свойствами с малым θ, иначе при остановках процесса бурения выбуренная порода начнет оседать на дно и может оказаться причиной аварий, вызывая прихват инструмента. Тиксотропный глинистый раствор в этих случаях быстро твердеет, удерживая куски породы, и сразу же разжижается в момент возобновления работы турбобура.

Тиксотропные свойства определяют качество масляных красок. Они должны разжижаться при движении кисти и сразу же после этого затвердевать, не стекая под действием силы тяжести. Следует, наконец, отметить, что тиксотропными свойствами обладают как сама протоплазма, так и более крупные биологические структуры, например, мышечные волокна.

Конденсационные структуры не обладают тиксотропными свойствами и разрушение их носит необратимый характер, ибо условия конденсационного выделения новой фазы уже утрачены (и места

разорванных связей блокируются, как правило, сольватными оболочками).

Реологические свойства структурированных систем (в частности, тиксотропные и дилатантные) определяются межчастичным взаимодействием — энергией связи дисперсных частиц. Обычно тиксотропные свойства связывают с силами притяжения, а дилатантные — отталкивания [22].

Описание реологических свойств строится на основе различных моделей, в частности, цепочечной модели, развитой Бибиком и Лавровым *; при течении дисперсной системы через поперечное электрическое или магнитное поле в ней возникают поляризованные цепочки частиц, текущие как одно целое; поляризация изменяет не только оптические (см. раздел XII. 7), но и реологические свойства дисперсий, изучение которых позволяет выявить физический смысл важнейших параметров (таких как τ_d в (XIV. 6), τ в (XIV. 11) и др.).

Таким образом новые направления науки — *электрореология* и *магнитореология* — дают основы для построения количественной теории, выражающей реологические свойства систем в функции энергии связи (силы сцепления частиц), напряженности поля и скорости сдвига [18, 23]. Практическое значение заключается в управлении реологическими свойствами дисперсных систем (особенно ферромагнетиков) посредством воздействия внешних полей **, ориентирующих диполи.

XIV. 4. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ КОЛЛОИДНЫЕ СТРУКТУРЫ (ПКС)

Рассмотренный материал показывает, сколь широкое поле деятельности представляется химику для установления связи между структурно-механическими свойствами дисперсных систем и практическими их проявлениями.

Различие величин всех рассмотренных выше параметров, характеризующих упруго-пластично-вязкие свойства, определяется особенностями структуры — межчастичными расстояниями, энергией взаимодействия и ориентированностью структуры. Весьма важным в этом отношении явилось обнаружение дальнего порядка, присущего многим структурированным системам.

Так, уже давно были известны ориентированные структуры — так называемые *слои Шиллера* и *тактоиды*. Первые получаются при оседании золей окислов железа и ванадия. Оседающие пластинчатые частицы располагаются близ дна сосуда в виде горизонтальных слоев. Эти красиво окрашенные (вследствие интерференции) слои отстоят один от другого на расстоянии $\sim 10^{-5}$ см. Увеличение концентрации электролита приводит к сближению слоев; это позволяет предполагать, что взаимодействие между частицами соответствует второму минимуму. Применение теории Дерягина с учетом силы тяжести (действующей в направлении лондоновских сил) количественно согласуется с экспериментом.

При высоких концентрациях золей (гидроокиси железа, V_2O_5, вирусов и других золей) наблюдается образование тактоидов — обратимых веретенообразных анизотропных агрегатов, равновесных с золем. Это явление особенно характерно для анизометрических частиц (палочкообразных и других), которые располагаются почти

---

* *Бибик Е. Е., Лавров И. С.* — Коллоидн. ж., 1970, т. 32, с. 483—488.

** Применяются также (как и в электрооптике) вращающиеся поля.

параллельно длинной оси веретена (рис. XIV. 8). Расстояния между частицами составляют десятки нм. Тактоиды обладают двупреломляющей способностью.

Такие «квазикристаллические» образования, называемые периодическими коллоидными структурами, широко распространены в природе и технике. Не имея возможности в рамках настоящего курса остановиться подробно на свойствах этих интересных и важных в практическом отношении систем, отсылаем читателя к монографии Ефремова [22].

На фотографиях, взятых из этой книги (рис. XIV. 9, XIV. 10), видно квазикристаллическое строение структурированных систем, наличие дальнего порядка и дефектов, характерных для реальных кристаллов. ПКС образуются преимущественно за счет фиксации частиц во втором минимуме. Расчет, проведенный Ефремовым и Нерпиным для моделей коллективного взаимодействия, показал, что симметричное расположение частиц как раз отвечает минимуму свободной энергии системы.

Образование устойчивых структур не ограничивается условием $U < 0$. При достаточно высокой концентрации дисперсной фазы, обычной для реальных систем, «сферы действия» частиц существенно перекрываются и в таком стесненном объеме при малых концентрациях электролита на всех дистанциях преобладает отталкивание ($U > 0$). Тем не менее, система характеризуется потенциальными «ямами» и частицы располагаются на равных расстояниях, образуя периодическую структуру, в которой любое смещение частицы из положения симметрии приводит к росту U.

Для структур первого типа (ПКС-1) характерны локальные неупорядоченные области (тактоиды), находящиеся в равновесии с неупорядоченной фазой (на подобие двумерных поверхностных пленок). Они обладают *тиксотропными* свойствами. Структуры второго типа (ПКС-2) возникают в стесненном объеме только за счет сил отталкивания и во всем объеме они распределены равномерно. Каждая частица окружена собственным потенциальным барьером и повышение скорости течения, наталкиваясь на тормозящее влияние этого барьера, сообщает системе *дилатантные* свойства. Действительно, дилатансия исчезает с ростом температуры [20, с. 20].

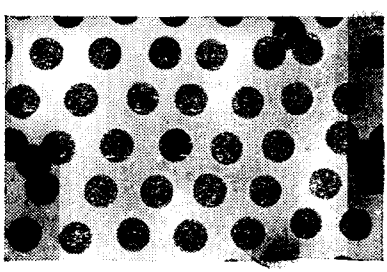


Рис. XIV. 8. Тактоидный золь гидроокиси железа.

Рис. XIV. 9. Электродная микрография ПКС в суспензии полистирола (Ю. М. Яковлев).

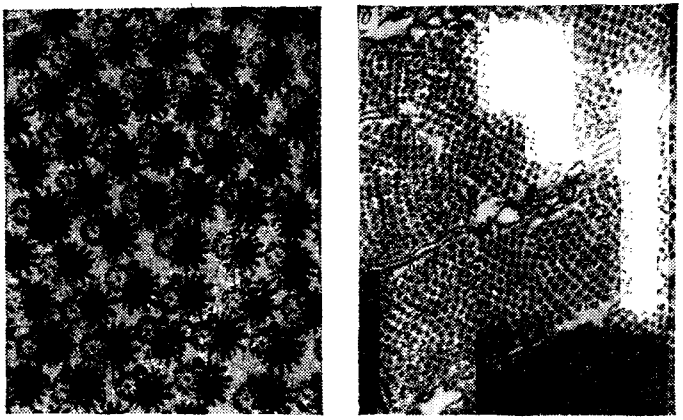


Рис. XIV. 10. Электронные микрографии:
а — пакет половых клеток (×40000); *б* — микрофибрилла (×175000).

На примере ПКС особенно ясно видно, что определенность пространственного расположения частиц является внутренней основой упругопластических свойств структурированной системы; упругие свойства (при $\tau \leqslant \tau_к$) связаны с подъемом системы на высшие колебательные уровни с последующим возвращением в состояния, близкие к симметрии (дно ямы), пластические (при $\tau > \tau_к$) — с переходом через барьер в соседние симметричные позиции.

Таким образом, качества материалов определяются в значительной степени их структурно-механическими свойствами, а свойства эти, в свою очередь, являются функциями внутренней структуры дисперсных систем.

Глава XV

ЭМУЛЬСИИ, ПЕНЫ, АЭРОЗОЛИ

Основные коллоидно-химические закономерности рассмотрены на примерах дисперсных систем, включающих твердую фазу, — суспензий, золей и связнодисперсных капиллярных систем. В эмульсиях, пенах и жидких аэрозолях обе фазы являются подвижными, что придает им, при сохранении общих закономерностей, некоторые особенности свойств.

XV.1. РАЗБАВЛЕННЫЕ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ЭМУЛЬСИИ

Эмульсией называется дисперсная система, состоящая из двух (или нескольких) жидких фаз. Условие образования дисперсной системы — практически полная или частичная нерастворимость вещества дисперсной фазы в среде. Поэтому вещества, образующие различные фазы, должны сильно различаться по своей полярности.

Практический интерес и наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одна из фаз — вода. В этих случаях вторую фазу представляет неполярная или малополярная жидкость, называемая в общем случае маслом (например: бензол, хлороформ, керосин, растительные, минеральные масла и т. п.) *. Эти фазы образуют два основных типа эмульсий — дисперсии масла в воде (М/В) и дисперсии воды в масле (В/М). Эмульсии первого типа называют прямыми, а второго — обратными. В зависимости от концентрации дисперсной фазы c_d, эмульсии подразделяют на три класса: разбавленные (c_d не превышает 0,1 %); концентрированные ($c_d < 74$ %) и высококонцентрированные эмульсии, по структуре близкие к пенам ($c_d > 74$ %). Граница между двумя последними классами определяется тем, что частицы дисперсной фазы могут сохранять сферическую форму вплоть до объемной доли, соответствующей плотнейшей упаковке шаров (74 %). Поэтому увеличение c_d характерное для высококонцентрированных эмульсий, неизбежно связано с деформацией дисперсной фазы, приводящей к появлению новых свойств.

Примерами эмульсий, распространенных в природе и используемых в практике, могут служить: молоко, сливочное масло, млечный сок растений, латексы, лимфа, природная нефть, магма. К эмульсиям относятся также: битумы, консистентные смазки; отработанные масла, окрасочные эмульсии, кремы, мази, эмульсии, применяемые в парфюмерии, распыляемые смеси для борьбы с вредителями растений, лекарственные составы и т. д.

Как правило, эмульсии являются грубодисперсными системами, поскольку очень мелкие капельки быстро исчезают вследствие изотермической перегонки (см. раздел V.7).

Получают эмульсии главным образом путем механического диспергирования (встряхиванием, энергичным перемешиванием, воздействием ультразвука), а также выдавливания вещества дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением.

Образующиеся тонкие струи разрываются затем в жидкой среде на отдельные капельки. Текущая струя жидкости метастабильна. Любые флуктуации, приводящие к сужениям струи, создают локальные зоны повышенного давления (вследствие уменьшения радиуса кривизны), из которых жидкость уходит, усиливая сужение вплоть до разрыва. На рис. XV.1 показаны различные стадии процесса, приводящего к образованию капель (значение σ в этом процессе увеличивается за счет механической работы текущей струи).

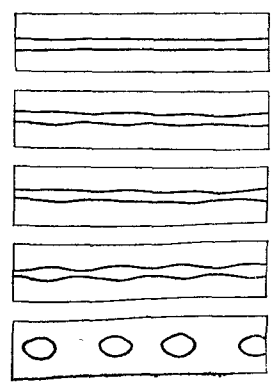


Рис. XV.1. Образование сужений и капель в струе жидкости.

* Существуют также и неводные эмульсии, например, ртути в бензоле; эмульсии, образованные двумя расплавленными металлами, и т. п.

Наряду с диспергированием применяют также конденсационные методы замены растворителя* и взаимной конденсации паров.

Рассмотрим свойства *разбавленных* эмульсий. Эти системы относительно устойчивы, поскольку вероятность столкновения капель при малых c_d невелика.

Тем не менее, эффективность столкновений незащищенных капелек в большинстве случаев оказывается весьма высокой. Расчет электростатических сил отталкивания показывает, что они малы, по сравнению с твердыми частицами [15, с. 366]. Это объясняется прежде всего тем, что поверхностный заряд распределяется диффузно в обеих жидких фазах, и лишь часть межфазного скачка потенциала приходится на дисперсионную среду, что сильно снижает высоту возникающего в ней потенциального барьера.

Второе существенное отличие эмульсий от суспензий, также связанное с флюидностью дисперсной фазы обусловлено тем, что при столкновении капелек происходит легкое и полное их слияние, называемое коалесценцией (в отличие от замедленного роста локальных мостиков между твердыми частицами). Поэтому разбавленные эмульсии с незащищенными капельками могут существовать в метастабильном состоянии лишь в очень благоприятных условиях (малая концентрация электролита). В этом состоянии свойства их почти не отличаются от свойств лиофобных суспензоидов. Влияние электролитов соответствует *правилу Шульце—Гарди*, многозарядные ионы изменяют знак заряда частиц, в устойчивых эмульсиях наблюдается заметный электрофорез и т. д.

Примером устойчивых эмульсий является сырая нефть, в которой капельки воды образуют эмульсии обратного типа, а также прямые разбавленные эмульсии масла в воде, образующиеся при конденсации отработанного пара в паровых двигателях. Тип эмульсии в разбавленных эмульсиях определяется чаще всего объемным соотношением фаз — дисперсную фазу образует вещество, находящееся в системе в меньшем количестве.

Значительный интерес представляют *концентрированные* эмульсии, в которых c_d составляет обычно десятки процентов. Из сказанного ранее следует, что такие системы не могут быть устойчивы без стабилизации. Действительно, при интенсивном встряхивании бензола или растительного масла с водой, эмульсия существует лишь во время встряхивания или в момент его окончания, после чего сразу же начинается коалесценция, быстро приводящая к разделению системы на два жидких слоя. Длительное существование эмульсии обеспечивается лишь в условиях стабилизации, связанной с образованием адсорбционно-сольватного или адгезионного слоя на межфазной границе.

Вещества, стабилизирующие эмульсию, называются эмульгаторами. Исследованию механизма действия эмульгаторов посвящено большое число работ [7, 15, 31], однако вопрос этот, как и

* Например, получение эмульсий бензола и керосина в водноспиртовых растворах.

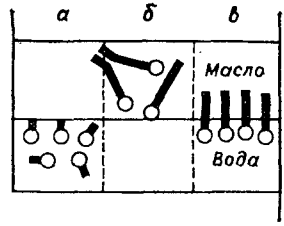


Рис. XV. 2. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ):
а — сдвинут в сторону гидрофильности; *б* — олеофильности; *в* — оптимальный вариант.

большинство возникающих в коллоидной химии задач, еще далек от окончательного решения.

Казалось бы, что неустойчивость эмульсий связана прежде всего с избытком межфазной свободной энергии и, следовательно, эмульгаторами должны быть ПАВ, снижающие σ на границе раздела фаз. Действительно, добавки ПАВ увеличивают продолжительность существования эмульсии (до расслоения), а также время жизни отдельной капли *. Применение ПАВ в некоторых случаях снижает σ настолько, что происходит самопроизвольное диспергирование с образованием истинно лиофильных бесконечно устойчивых эмульсий (см. гл. XVII); к ним относятся, например, эмульсолы (смазочно-охлаждающие эмульсии **).

Тем не менее, объяснение, сводящее эмульгирующее действие только к снижению σ, далеко не согласуется со всей совокупностью экспериментальных фактов. Так, короткоцепочечные спирты и жирные кислоты с числом атомов углерода в цепи $n_C < 8$ не являются типичными эмульгаторами. Наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ с n_C от 10 до 18. С дальнейшим ростом длины цепи эмульгирующая способность опять ослабевает. Таким образом, существует некоторое оптимальное соотношение гидрофильных и липофильных (гидрофобных) свойств дифильных молекул ПАВ, необходимое для эмульгирования.

Гидрофильные свойства, одинаковые для всего ряда, определяются взаимодействием полярной группы с водой, липофильные — взаимодействием неполярной цепи переменной длины с маслом. В результате преобладающей гидрофильности короткоцепочечных ПАВ происходит втягивание из пограничного слоя в водную фазу (рис. XV. 2, *а*), в то время как длинноцепочечные ПАВ с преобладающими липофильными свойствами втягиваются в фазу масла (рис. XV. 2,*б*). При полной сбалансированности образуются множественные эмульсии, совмещающие типы М/В и В/М. Поэтому для хорошего эмульгирующего действия необходима относительная уравновешенность с некоторым дебалансом в пользу полярной или неполярной частей (рис. XV. 2,*в*). В современную литературу прочно вошел термин: гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), отражающий это свойство эмульгатора.

---

* Этот способ оценки устойчивости эмульсии основан на микроскопическом наблюдении за отдельной каплей, помещенной на межфазную границу; например, капля масла подводится к границе раздела со стороны воды и измеряется время, через которое она сольется с фазой масла.

** При повышении T в окрестности критической точки сильное уменьшение σ (см. раздел V. 2) приводит к образованию критических эмульсий, вызывающих помутнение системы, образованной двумя несмешивающимися жидкостями.

Величина ГЛБ по существу определяется разностью работ адсорбции ($RT \ln K$, раздел VI.6) ПАВ на границе раздела из одной и из другой фаз. Поэтому для практических расчетов используют *правило аддитивности работ адсорбции* отдельных частей молекулы ПАВ (полярных групп и гидрофобной цепи), исходя из принципа независимого поверхностного действия; существуют таблицы для расчетов [7]. Такой метод позволяет подсчитать числа ГЛБ, тем более высокие, чем более гидрофильно ПАВ; несмотря на эмпирический характер, он дает очень полезные для практики указания на выбор оптимального эмульгатора.

Прекрасными эмульгаторами являются мыла * с числом n_C от 12 до 18 (олеаты, стеараты и другие). Они адсорбируются на межфазной границе и образуют, вследствие сильной боковой когезии неполярных цепей (см. раздел VII.4) структурированные ориентированные слои, которые по механическим свойствам подобны гелеобразным конденсационным структурам. Эти слои обращены ионогенными группами к воде, а неполярными цепями — к маслу.

Таким образом, стабилизирующее действие эмульгатора заключается не только и не столько в снижении σ на межфазной границе, сколько в образовании структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсии. Это общее положение хорошо подтверждается при рассмотрении действия так называемых твердых эмульгаторов. Уже давно было известно, что хорошей стабилизирующей способностью обладает не только ПАВ, но и тонкоизмельченные порошки, например, глина, мел, сажа и др. В результате адгезионного взаимодействия, рассмотренного нами при изучении флотации (см. раздел V.4) частицы порошка собираются на межфазной границе, образуя прочную, пространственную коагуляционную структуру, препятствующую коалесценции.

Для всех практических целей весьма важно знать — какой тип эмульсии (М/В или В/М) образуется при совместном диспергировании масла и воды. В концентрированных системах тип эмульсии определяется ГЛБ эмульгатора; если он сдвинут в сторону гидрофильности, получается прямая эмульсия (М/В) и наоборот, вне зависимости от класса эмульгатора (ПАВ или порошок).

Для объяснения этих фактов существует несколько моделей, позволяющих в упрощенной форме получить представления о механизме влияния эмульгаторов на тип эмульсии.

Так, Банкрофт (1913 г.) выдвинул представление о бислойности пленки ПАВ, разделяющей две жидкие фазы, с различными значениями σ на двух ее сторонах. Для ПАВ, хорошо взаимодействующих с водой, например, для мыл щелочных металлов, значение σ со стороны воды снижается (см. раздел V.3) и пленка сворачивается в сторону большей стягивающей силы, замыкая в себе капельку масла. Гаркинс (1929 г.) предложил модель «клиньев», считая, что сольватация расширяет одну из частей дифильной молекулы ПАВ, сообщая ей форму клина. Естественно, что капелька возникает путем ориентации клиньев основаниями наружу, наподобие лепестков ромашки.

---

* Главным образом — соли сульфокислот и эфиров серной кислоты.

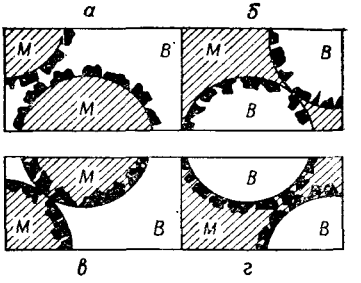


Рис. XV. 3. Модель эмульгирующего действия порошковых эмульгаторов:

а, б — гидрофильный эмульгатор; *в, г* — гидрофобный; системы *а* и *г* — устойчивы; *б* и *в* — неустойчивы.

Несомненно, что после диспергирования сравнимых между собой объемов масла и воды, в первый момент существуют совместно капельки масла и воды. Затем капли одного типа, менее устойчивые, коалесцируют, образуя дисперсную среду, тогда как более устойчивые выживают и становятся дисперсной фазой. Устойчивость обеспечивается в том случае, если защитный барьер расположен вне капли, на подступах к ней — в дисперсионной среде (а не внутри капли).

Особенно наглядно влияние гидрофильности эмульгатора на устойчивость проявляется в случае порошковых (твердых) эмульгаторов. Гидрофильные порошки глины или мела хорошо смачиваются водой ($0 < \theta < 90°$) и оттягиваются на границе раздела в водную фазу, в положение *III* рис. V. 9. При этом капелька масла, окруженная защитным слоем из частиц, не может сблизиться с другой капелькой (рис. XV. 3, *а*), тогда как эмульсия В/М будет в этих условиях неустойчивой (рис. XV. 3,*б*). Наоборот, гидрофобный эмульгатор, например, частички сажи ($\theta > 90°$), будет располагаться в неводной фазе в положении *II* рис. V. 9 и устойчивой окажется эмульсия В/М (рис. V. 9, *г*), тогда как капельки М/В легко сольются (рис. V. 9, *в*). Подобный же механизм можно привлечь для молекул ПАВ.

Существуют и другие модели для объяснения влияния эмульгатора на тип эмульсии, но несомненным и вполне однозначным является факт *стабилизации прямых эмульсий гидрофильными веществами, обратных — гидрофобными.*

Таким образом, *дисперсионной средой* эмульсии *становится жидкость, лучше взаимодействующая с эмульгатором.*

Особенно наглядно влияние ГЛБ на тип эмульсии обнаруживается в явлении обращения фаз эмульсии. Достаточно прибавить к прямой эмульсии, стабилизированной стеаратом натрия, раствор $CaCl_2$ и сильно встряхнуть, чтобы получить обратную эмульсию *. Причина обращения — изменение природы эмульгатора в результате реакции ионного обмена. Образующийся стеарат кальция нерастворим в воде, слабо гидратирован и не образует защитного барьера в водной фазе.

---

* Один из способов практического определения типа эмульсии заключается в добавлении к системе небольшого количества красителя, избирательно растворимого в одной фазе (например, липофильного Судан-3 красного цвета). Тогда под микроскопом можно видеть либо красные капли на белом фоне (М/В), либо наоборот, красный фон (В/М). Другой способ — измерение электропроводности, которая в прямых эмульсиях значительно выше, чем в обратных.

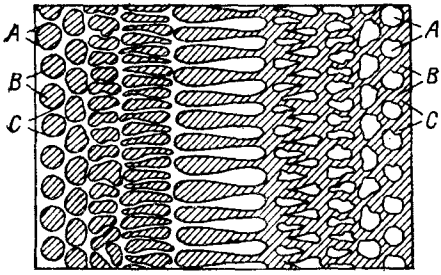


Рис. XV. 4. Процесс обращения эмульсии: *A* — водная фаза; *B* — фаза масла; *C* — адсорбированная пленка ПАВ.

Обращению фаз способствуют броуновское движение и легкость изменения формы обеих фаз, обладающих текучестью. На рис. XV. 4 представлена схема обращения эмульсии, стабилизированной натриевым мылом при введении соли кальция. Капли масла деформируются, вытягиваются, броуновское движение приводит к образованию шеек и отрыву капелек воды, образующих обратную эмульсию В/М.

Идею обращения фаз используют в некоторых современных представлениях о биологических мембранах, как о твердообразных эмульсиях, изменяющих в процессе обмена веществ свой тип и проницаемых либо для водорастворимых веществ, либо для веществ, растворимых в липидах.

При оценке ГЛБ, как и других свойств дисперсных систем, следует иметь в виду, что понятия гидрофильности и гидрофобности лишены однозначного смысла в применении к различным явлениям (см. раздел XIII. 1).

Велико значение эмульсий в жизни человека. Жиры являются необходимой составной частью питания: между тем, они нерастворимы в водной среде, составляющей основу жизнедеятельности организма. Поэтому организм хорошо усваивает только эмульгированные жиры; например, молоко, сливки, сметану, сливочное масло. Другие жиры, потребляемые с пищей (растительное масло, животный жир), усваиваются только после перевода их в эмульгированное состояние, вначале в желудке, а затем — в двенадцатиперстной кишке, куда поступает желчь, содержащая холевые кислоты.

Высокие значения pH в верхнем отделе кишечника (8,0—8,5) способствуют образованию солей холевых кислот, являющихся исключительно хорошими эмульгаторами. Перистальтические движения кишечника оказывают диспергирующее действие; получающаяся высокодисперсная прямая эмульсия всасывается через стенки тонких кишок и поступает в лимфу и кровь.

При введении вещества в организм *per* os (через рот) целесообразно использовать прямые эмульсии, а при введении лекарственных препаратов *per cutanum* (через кожу) — эмульсии обратного типа (втирания, мази), поскольку кожа непроницаема для воды и растворимых в ней препаратов.

Моющее действие мыла также основано на процессе эмульгирования загрязнений жироподобного характера в условиях механического воздействия (подробней см. в гл. XVII).

Действие эмульгатора — снижение σ и повышение дисперсности ведет к увеличению как агрегативной, так и седиментационной устойчивости. Эти свойства используются при гомогенизации молока. Энергичное механическое воздействие в присутствии эмульгаторов (например, белковых веществ) делает эмульсии гомогенными, не подверженными изотермической перегонке, а также высокодисперсными, не расслаивающимися (сливки).

В заключение следует сказать несколько слов о разрушении эмульсий. К расслоению системы приводит чисто механическое воздействие. Используют методы вытеснения эмульгатора веществом, обладающим большей поверхностной активностью, но меньшей способностью к образованию структурированных слоев, а также все способы, применяемые для коагуляции — увеличение концентрации электролита, дегидратация, вымораживание, электрофоретическое выделение дисперсной фазы. Задача разрушения эмульсий приобретает в настоящее время особую важность в связи с проблемой очистки сточных вод.

XV.2. ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ЭМУЛЬСИИ, ПЕНЫ И СВОБОДНЫЕ ПЛЕНКИ

В высококонцентрированных эмульсиях и пенах объем дисперсной фазы превышает объем, доступный для свободной плотнейшей упаковки сферических частиц (74 %). Условию минимума площади поверхности и поверхностной энергии при предельно стесненном объеме отвечает монодисперсная полиэдрическая структура, подобная пчелиным сотам, где частицы разделены тонкими плоскопараллельными прослойками дисперсионной среды (рис. XV.5). Устойчивость таких прослоек толщиной порядка десятков нм обусловлена двойным рядом ориентированных слоев эмульгатора, между которыми заключена дисперсионная среда (рис. XV.6).

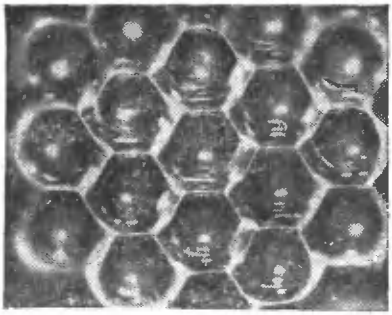
Ориентированное расположение молекул ПАВ и связанных с ними сольватных оболочек сообщает твердообразные свойства системе прослоек, образующих квазикристаллический каркас, несущий ячейки, заполненные жидкостью (эмульсии) или газом (пена).

Высококонцентрированные эмульсии готовят посредством последовательного введения малых объемов дисперсной фазы (при механическом воздействии) в дисперсионную среду. Несоблюдение этого условия приводит обычно к образованию множественной эмульсии, где дисперсная фаза сама является эмульсией, содержащей капельки другой фазы. Весьма устойчивые эмульсии бензола в 1 %-ном водном растворе желатины, содержащие > 95 % дисперсной фазы, были получены Жуковым и Бушмакиным в 1927 г. В более поздних работах удалось получить стойкие эмульсии, в которых содержание дисперсионной среды составляло менее 1 %. Эти эмульсии были упругими и весьма прочными (резались ножом на куски и сохранялись неизменными длительное время — более года).

Минимальная толщина прослоек в концентрированных эмульсиях составляет ≈ 10 нм. При дальнейшем утончении пленки разрываются и система разрушается в процессе коалесценции.

Нет необходимости говорить о практическом значении высококонцентрированных эмульсий, поскольку примерами их являются: сливочное масло и маргарин, консистентные смазки, битумы, широко применяемые для гудронирования дорог, эмульсионные краски и пр.

Дисперсные системы Г/Ж — пены — аналогичны высококонцентрированным эмульсиям как по структуре, так и по многим свойствам, однако принципиально лиофобны. Объем газообразной



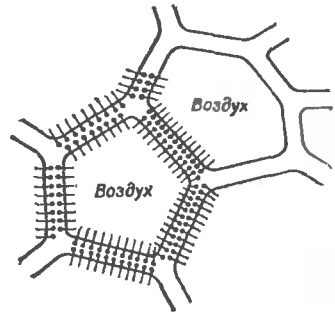


Рис. XV. 5. Пенообразная система гексагональной симметрии.

Рис. XV. 6. Схема строения пены.

дисперсной фазы (обычно воздух) $v_г$ значительно превышает объем $v_ж$ дисперсионной среды.

Кратность пены выражается отношением объема пены к объему исходного раствора пенообразователя; $\beta = (v_г + v_ж)/v_ж$. Для «влажных» пен, состоящих из сферических пузырьков газа, разделенных толстыми прослойками $\beta < 10$; для «сухих» пен с тонкими прослойками — стенками полиэдрических закрытых, заполненных газом ячеек, β достигает 1000.

Практическое значение пен не исчерпывается известными из повседневной практики примерами их использования, например, при тушении пожаров. Огромное значение имеет рассмотренный ранее (гл. V) процесс пенной флотации, составляющий одну из основ горнообогатительной промышленности (см. гл. XVIII). Поэтому исследованию свойств пен, в частности их устойчивости, посвящено большое число работ.

Для получения пен применяют как диспергационные (встряхивание, интенсивное перемешивание, продавливание газа в жидкость через пористые фильтры), так и конденсационные методы (выделение новой фазы газа при кипении или пересыщении); примером последнего может служить реакция, применяемая при изготовлении пенобетона:

$$2Al + 2Ca(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CaHAlO_3 + 3H_2\uparrow$$

Основными характеристиками пены являются: кратность; кинетическая устойчивость, характеризуемая временем самопроизвольного разрушения столба пены на половину длины; дисперсность.

Исследования свойств пен проводятся, в основном, на свободных пленках, являющихся адекватными моделями пленочной структуры пен. Методика получения свободных пленок и обсуждение весьма сложной и совершенной измерительной техники излагается в специальных работах [4, с. 231; 21, с. 68] и не входит в нашу задачу, состоящую в рассмотрении принципиальных вопросов, связанных со структурно-механическими свойствами и устойчивостью пленок.

Современная классификация свободных пленок выделяет два основных типа — *толстые пленки*, внутри которых имеется слой жидкости, обладающей свойствами объемной жидкой фазы, и *тонкие*, образованные только поверхностными слоями. Дисперсионная среда в тонких пленках представляет собой совокупность молекул ПАВ, продуктов их диссоциации и связанных с ними сольватных оболочек, в которые входит вся содержащаяся в системе жидкость.

Пленки обычно утончаются самопроизвольно, как это видно на примере мыльного пузыря, непрерывно изменяющего цвета интерференции, характерные для толстых пленок. При дальнейшем утончении пленка теряет способность интерферировать, поскольку толщина ее становится малой, по сравнению с длинами волн видимой части спектра. Такие пленки, почти невидимые, называют «черными»: толщина их — от 4 до 10 нм. При дальнейшем утончении пленка разрывается. В определенных условиях могут быть получены устойчивые толстые или тонкие пленки с неизменной во времени равновесной толщиной. Исследование причин и условий устойчивости весьма важно в практическом отношении, поскольку основной интерес представляют устойчивые пены и пленки.

Существование *устойчивых* пен кажется удивительным ввиду большой подвижности молекул в обеих фазах, составляющих пену.

Так, естественная полидисперсность ячеек, заполненных воздухом, приводит к повышению давления внутри малых ячеек, а следовательно, к диффузии воздуха через пленки из малых ячеек в большие. Этот процесс, аналогичный изотермической перегонке, должен иметь следствием увеличение неоднородности, уменьшение дисперсности, и, в конечном счете — разрушение пены. Наряду с этим, пониженное давление, возникающее вследствие образования кривизны в «углах» — местах соединения пленок пены, должно отсасывать жидкость из середины пленки, вызывая самопроизвольное утончение пленок.

Возникает вопрос — какие же механизмы могут противодействовать рассмотренным процессам самопроизвольного утончения и обеспечить существование устойчивой и равновесной системы пленок? Следует прежде всего отметить, что единой теории устойчивости пен не существует и едва ли возможно эту проблему, как и проблему устойчивости золей, свести к поискам одной причины. Несомненно, что существует несколько факторов устойчивости пленок динамического и статического характера.

Очевидно, что чистая вода не может образовать устойчивой пленки.

Стабилизация пленки глюкозидами (сапонин), таннидами, красителями и особенно высокомолекулярными соединениями (например, белковыми веществами) ведет к образованию высоковязких и прочных пространственных структур в поверхностном слое, сильно замедляющих утончение и разрыв пленки. Стабилизаторы этого

типа называются, по предложению Ребиндера, *сильными пенообразователями.*

Применение в качестве стабилизаторов полимеризующихся веществ приводит к полному отверждению пены: таким способом получают пенопласты, пенобетоны, пенорезины. Отвержденные пены широко используют в качестве строительных материалов, обладающих высокими прочностными (отсутствие трещин), тепло- и звукоизоляционными свойствами.

Многие ПАВ, например, синтетические мыла (соли алкилсерных кислот, алкиламмониевых оснований), могут в определенных условиях обеспечивать устойчивость свободных пленок.

Термодинамическую основу устойчивости в этих системах составляет предсказанное Гиббсом свойство равновесной упругости толстых пленок. Согласно Гиббсу, при быстром растяжении пленки происходит обеднение растянутого участка молекулами ПАВ, и следовательно, увеличение σ. В результате растянутый участок стремится сжаться, отсасывая жидкость с периферии и восстанавливая первоначальную толщину. Модуль равновесной упругости G определяется выражением $G = 2\,d\sigma/d\ln s$, вытекающим из уравнения (XIV.1) для двумерной модели $G = d\tau/d\gamma$, в котором $d\tau = 2\,d\sigma$ и $d\gamma = ds/s$.

Теорию Гиббса долго не удавалось проверить на опыте вследствие методических трудностей и лишь недавно они были преодолены *. Сравнением экспериментальных и теоретических значений G установлено, что равновесная упругость толстых пленок определяется эффектом Гиббса.

Наряду со статическим (равновесным) большую роль играет и динамический фактор устойчивости. При быстром растяжении или сжатии пленки равновесие между поверхностным слоем и объемной фазой успевает устанавливаться не по всей толще пленки, а лишь на некоторую глубину, градиент концентрации ПАВ оказывается более крутым и, согласно теории (см. [5, с. 261]), упругость пленки должна стать бóльшей. Это повышение упругости в динамических условиях, в отличие от равновесного эффекта Гиббса, получило название *эффекта Марангони.*

В области тонких пленок, подробно исследованных в работах школ Шелудко и Майзельса, существует другой фактор устойчивости, связанный с расклинивающим давлением (см. гл. XIV), возникающим при перекрытии диффузных слоев двух сторон пленки. Увеличение П при утончении пленки приводит к равновесному состоянию, в котором электростатическое отталкивание компенсирует силы притяжения и капиллярный отсос. Установлено**, что закономерности утончения пленок в зависимости от концентрации электролита количественно согласуются с теорией устойчивости Деря-

---

* *Кротов В. В., Русанов А. И.* — В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и повехрностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. Вып. 1, с. 157.

** *Exerowa D., Scheludko A.* — 4 Int. Kongress für grenzflachenactive Stoffe. Brussel, 1964, Bd. 2, S. 1097—1101.

гина. Получению устойчивых пленок способствует увеличение концентрации ПАВ (рост ψ_1 и γ) и уменьшение концентрации (и, следовательно, $\varkappa$) индифферентного электролита.

Таким образом, состояние устойчивости свободных пленок и пен и способы его достижения могут быть предсказаны на основе термодинамических представлений.

XV.3. АЭРОЗОЛИ

Аэрозолями называют системы, в которых дисперсионной средой является воздух или любой другой газ. Аэрозоли играют исключительно важную роль в метеорологии; в грозовых явлениях, в процессах образования почв из пыли, переносимой ветром (лессовые почвы в южных районах); в сельском хозяйстве (искусственное дождевание, борьба с вредителями); в проблеме очистки воздушной среды от загрязнений; в аэронавтике и космонавтике, поскольку свойствами аэрозолей обладают и частицы космической пыли (средой для которых является глубокий вакуум), а также во многих других областях.

Распыление эмульсий при помощи специальных устройств позволяет получать технические аэрозоли, широко применяемые в качестве инсектофунгицидов, в быту и пр.

Ввиду огромного практического значения учение об аэрозолях выделяется в настоящее время в большую и самостоятельную главу коллоидной химии (подробнее см. [4, 25]).

Общая характеристика

Согласно принятой классификации, аэрозоли подразделяют на следующие классы:

туманы (Ж/Г);
пыль — диспергационные аэрозоли (Т/Г);
дым — конденсационные аэрозоли (Т/Г).

Существуют также системы смешанного типа, например аэрозоли в атмосфере промышленных городов, где на частицах сажи, пепла, продуктов сухой перегонки топлива конденсируется влага. Для таких систем, являющихся одновременно дымом, туманом и пылью, предложено название «смог» *.

Аэрозоли охватывают большой диапазон дисперсности, однако высоко- и грубодисперсные аэрозоли неустойчивы, первые — вследствие частых столкновений частиц между собой и (в замкнутой системе) со стенками, вторые — в связи с большой скоростью седиментации (малая 1 среды). Поэтому практически аэрозоля занимают область $10^{-2} - 10^{-5}$ см, как видно из приводимых ниже данных:

---

* От англ. *smog* [*smo*(*ke*) (дым) + (*fo*)*g* (туман)].

	Размер частиц, см
Вода	
тумаи	$5 \cdot 10^{-5}$
слоистые облака	10^{-4}—10^{-3}
кучевые облака	10^{-3}—10^{-2}
Дым	
окиси цинка	$5 \cdot 10^{-6}$
табачный	10^{-5}—10^{-4}
пятиокиси фосфора	10^{-4}—10^{-3}
Пыль природная	10^{-4}—10^{-2}
Споры и пыльца растений	10^{-4}—10^{-3}

Более строгая характеристика дисперсности аэрозолей может быть получена на основе кривых распределения частиц по размерам (гл. III).

Для многих практических целей следует изучить закономерности движения частиц под действием внешних сил. Если размеры частиц велики, по сравнению с молекулами газа, и давление достаточно для того, чтобы среду можно было считать однородной, иначе говоря, если размер частиц r много больше длины свободного пробега молекулы λ, закономерности движения носят гидродинамический (точнее — аэродинамический) характер. Движение тела в непрерывной вязкой среде описывается законом Стокса (см. раздел III. 3): $f = 6\pi\eta r u$.

При малых r и низких давлениях $r \ll \lambda$ и закономерности движения приобретают молекулярно-кинетический характер. Частицы в этом случае следует рассматривать как большие молекулы, движущиеся среди малых. Молекулярно-кинетические расчеты показывают, что в этом случае сила трения f пропорциональна r^2 (а не r). Для переходной области, наиболее интересной для практики ($10^{-4} > r > 10^{-6}$ см), существуют лишь эмпирические формулы, в частности формула Кеннингема

$$f = 6\pi\eta r u \frac{1}{1 + A\lambda/r} \qquad \text{(XV. 1)}$$

переходящая при $r \gg \lambda$ в закон Стокса и дающая квадратичную зависимость при $r \ll \lambda$ (A — константа, порядка единицы).

Уточненное уравнение (XV. 1) Милликен использовал в опытах по определению заряда электрона методом измерения скорости седиментации капелек в вертикальном электрическом поле.

Частицы аэрозолей перемещаются под действием не только механических сил, но и других градиентов — электрического потенциала (электрофорез) и температуры. Движение в поле температурного градиента называется термофорезом, а осаждение частиц на твердых поверхностях в результате термофореза — термопреципитацией. Движение частиц происходит вдоль $\operatorname{grad} T$, от высоких T к низким.

Количественная трактовка явления также различается в зависимости от соотношения r и λ. В случае $r \gg \lambda$, термофорез трактуется в терминах потока непрерывной среды, обтекающей частицу. При $r \ll \lambda$ движущей силой термофореза, согласно Дерягину и Бакаиову, является разность импульсов молекул, падающих на горячую и холодную сторону частицы. В обоих случаях теория приводит к выражению $u = K \operatorname{grad} T$, однако значения констант оказываются различными для двух рассмотренных граничных условий.

Термопреципитация наблюдается тогда, когда близ горячих тел имеются холодные: примерами термопреципитации являются оседание пыли на стенах и потолке вблизи радиаторов, ламп, труб, печей, оседание сажи в трубах и т. п.

Перемещение космических частиц в мировом пространстве, рассматриваемое в космогонических гипотезах в качестве одной из возможных причин образования планет, тесно связано с термофорезом.

Большой интерес представляют явления, обусловленные электрическим зарядом частиц аэрозолей.

Электрические свойства

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

В отличие от золей, находящихся в растворе электролита, заряд на частицах аэрозолей является случайной величиной, определяемой, главным образом, захватом ионов газов из атмосферы частицами аэрозолей. Таким образом, частицы одинаковых размеров и одного состава могут иметь различные по величине (и даже по знаку) заряды, изменяющиеся во времени совершенно случайно, и характеризовать электрическое состояние частиц аэрозолей можно только статистическими методами.

Чему равен среднестатистический заряд частицы? Для его оценки нужно рассмотреть флуктуацию, приводящую к образованию заряда отдельной частицы.

Вероятность такой флуктуации, согласно Эйнштейну (см. [4, с. 284]), описывается выражением $w = \exp(-A/kT)$, где A — работа заряжения частицы против сил электростатического отталкивания; k — константа Больцмана.

Эта работа, как известно из электростатики, равна: $A = q\varphi/2$, где q — заряд частицы; φ — потенциал.

Представляя заряженную частицу, как сферический конденсатор с радиусом r и емкостью C, можно записать:

$$\varphi = q/r \qquad \text{(XV. 2)}$$

$$A = q^2/2r \qquad \text{(XV. 3)}$$

Среднеквадратичное значение флуктуирующего параметра, согласно статистической теории, равно

$$\overline{q^2} = \frac{kT}{d^2A/dq^2} \qquad \text{(XV. 4)}$$

Дифференцируя два раза (XV. 3) и подставляя в (XV. 4) находим:

$$\overline{q^2} = kTr \qquad \text{(XV. 5)}$$

Расчет по уравнению (XV. 5) показывает, что заряд частиц аэрозолей весьма мал и составляет всего несколько элементарных зарядов. Так, для $r = 10^{-4}$ при $T = 300$ К

$$\overline{q^2} = 1{,}3 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^2 \cdot 10^{-4} = 3{,}9 \cdot 10^{-18}; \qquad q \approx 2 \cdot 10^{-9}$$

т. е. $\bar{q} \approx 4e$. Для частиц с $r = 2 \cdot 10^{-5}$ см $\bar{q} \approx e$! Столь малые величины q позволили Милликену обосновать представления о дискретной природе электрического заряда и измерить величину элементарного заряда ($e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ единиц $CGSE_q$).

Статистическое рассмотрение является сильно упрощенным, особенно для полярных жидкостей, где величина заряда определяется в основном поверхностной ориентацией диполей. Для границы вода — воздух измерения разности потенциалов, обусловленной этой ориентацией, не привели к однозначным результатам. По оценке Фрумкина, для этой границы $\Delta\varphi = 0{,}25$ В.

При возникновении аэрозолей в процессах диспергирования следует учесть также *баллоэлектрический эффект*, связанный с разрывом ДЭС и неравномерным распределением зарядов на дочерних капельках. Опыт показывает, что крупные и мелкие капли приобретают при разрыве заряды различных знаков.

Рассмотрим теперь электрические процессы, протекающие в больших объемах аэрозоля, частицы которого приобрели заряды одним из указанных способов, например, вследствие ориентации полярных молекул жидкой фазы.

Оседание заряженных частиц приводит к возникновению потенциала оседания, иначе говоря, электрического поля в вертикальном направлении. Оседающие капли создают конвективный электрический ток I_s, равный $I_s = q\nu u$, где ν — число капель в единице объема; u — линейная скорость.

Как и для жидкой среды (см. раздел XII.3), в стационарном состоянии I_s равен встречному объемному току I_v, обусловленному возникающим градиентом потенциала:

$$I_v = kX = q\nu u \qquad \text{(XV.6)}$$

Сила трения равна силе тяжести за вычетом электрической силы qX, противодействующей оседанию: $6\pi\eta r u = mg - qX$, где m — масса капли.

Решая относительно X и учитывая, что емкость сферы равна ее радиусу, $C = q/\varphi = r$, получаем

$$X = \frac{\nu m g \varphi}{6\pi\eta k + \nu r \varphi^2} \qquad \text{(XV.7)}$$

Расчеты по уравнению (XV.7) показывают [4], что в атмосфере при оседании капелек возникают большие поля — десятки кВ/м. Эти огромные величины по порядку близки к наблюдаемым. В реальных условиях скорость седиментации может быть усилена конвекцией, связанной с ветром и нисходящими воздушными течениями; в этих условиях легко достигается напряженность поля $X > 300$ В/см, отвечающая пробою воздуха (диэлектрика) — молнии.

Рассмотрим влияние заряда на процесс конденсационного образования новой фазы.

Явления, происходящие в камере Вильсона, показывают, что радиоактивная частица, проходящая через пересыщенный пар, оставляет видимый трек (след), образованный жидкими капельками аэрозоля (тумана). Прохождение частицы с высокой энергией вызывает ионизацию, облегчающую образование зародышей, которое в обычных условиях затруднено в связи с большой величиной давления пара над малыми каплями.

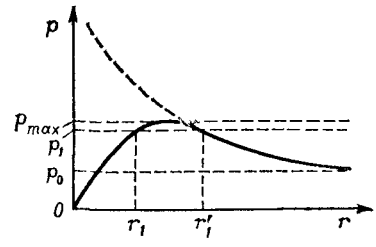


Рис. XV. 7. Зависимость равновесного давления насыщенного пара над заряженной и незаряженной каплями от радиуса капли.

Количественная трактовка этого явления, весьма важного для метеорологии и химической технологии, может быть проведена на основе фундаментального уравнения для потенциала Гельмгольца (V.9) посредством замены μ_i^s и $\bar{\mu}_i^s$. Считая, что член $\bar{\mu}_i^s\, ds$ равен электрической работе заряжения капли, после преобразований можно получить [4] для поверхностной энергии σ_e заряженной капли с радиусом r:

$$\sigma_e = \sigma - \frac{q^2}{16\pi r^3} \qquad \text{(XV. 8)}$$

Из уравнения (XV.8) видно, что величина σ на границе капли с воздухом (паром) резко уменьшается с ростом q, в соответствии с теорией электрокапиллярных явлений (см. гл. XII), разработанной на основе тех же фундаментальных уравнений.

Рассмотрим изменение давления пара p над заряженной каплей. В отсутствие заряда p определяется уравнением Томсона — Кельвина (V.44): $RT\ln(p/p_0) = 2\sigma\bar{v}/r$. Подставляя в него значение σ_e из (XV.8), получим:

$$p = p_0 \exp\left[\left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\pi r^4}\right)\frac{\bar{v}}{RT}\right] \qquad \text{(XV. 9)}$$

Зависимость p от r графически изображается согласно уравнению (XV.9) кривой с максимумом (рис. XV.7). Для крупных капель, если $r \to \infty$, из (XV.9) следует $p \to p_0$, так же, как для незаряженных капель, но при $r \to 0$, $p \to 0$ (!!!), тогда как для незаряженных $p \to \infty$ [согласно (V.44)]. Таким образом, очень малые заряженные капли должны не испаряться, а, наоборот, расти, вследствие конденсации на них пара, поскольку давление над ними меньше, чем в окружающей среде.

Поэтому в атмосфере слегка пересыщенного пара ($p_1 > p_0$) будет происходить самопроизвольное образование «подзародышей» жидкой фазы и самопроизвольный рост их до величины r_1, отвечающей равновесному давлению p_1. Для дальнейшего роста необходима флуктуация с образованием зародыша радиусом r_1', который может уже расти самопроизвольно и неограниченно, поскольку p_r над ним меньше p_1 в окружающей среде во всей области размеров капли до $r \to \infty$.

При давлении пересыщенного пара p_{max}, отвечающем максимуму кривой p—r [по (XV.9)] или превышающем p_{max}, капля растет самопроизвольно во всей области от $r = 0$ до $r = \infty$ в процессе конденсации, поскольку при всех значениях r $p_r < p$ в окружающей среде. Эти условия осуществляются в камере Вильсона и во многих случаях в атмосфере при грозовых разрядах.

Увеличение ионизации воздуха, способствующее образованию жидких зародышей и подзародышей, является перспективным направлением в разработке проблемы искусственного дождевания.

Весьма важна задача разрушения аэрозолей, связанная с практической борьбой с дымами, загрязняющими атмосферу, а также с пылью, возникающей в различных производственных процессах и при строительстве. В СССР ведется в настоящее время борьба с дымом и пылью на всех предприятиях, электростанциях, стройках и других объектах. Эти мероприятия основываются на различных методах: фильтрации газов через пористые материалы или ткани, барботаже их через жидкость, адсорбции аэрозолей встречным потоком распыленной жидкости, осаждением аэрозолей, подвергнутых ионизации, в электрофильтрах (аппаратах Коттреля) и др. (см. гл. XVIII).

Исследование процессов возникновения, движения и разрушения аэрозолей с учетом электрических свойств дисперсной фазы имеет исключительно важное значение для многих практических приложений.

Глава XVI

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РАСТВОРОВ (МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЛОИДЫ)

Современную эпоху часто называют веком атома и полимеров. В этом есть своя логика. Проникновение синтетических волокон, пластмасс, эластомеров во все сферы материальной культуры предопределило бурное развитие современной химии ВМС. «В течение 40 лет изучения ВМС развитие макромолекулярной химии идет со скоростью, которая кажется захватывающей даже в наш век» [27, с. 3].

Весь огромный материал, накопленный по физической и коллоидной химии ВМС, не укладывается в рамки одной или нескольких глав; поэтому мы отсылаем читателя к специальным монографиям и учебникам [27, 28], ограничиваясь здесь кратким описанием коллоидно-химических свойств ВМС (структурно-механических, адсорбционных, дифильных и др.), в особенности свойств полиэлектролитов, которым в курсах химии ВМС отводится пока недостаточное место.

В основании материала, изложенного в предыдущих главах, где были рассмотрены, главным образом, свойства суспензоидов, можно более отчетливо уяснить различие двух основных классов дисперсных систем. *Растворы ВМС представляют собой лиофильные системы, термодинамически устойчивые и обратимые.* Гигантские размеры макромолекул вносят специфику в свойства и поведение этих растворов, по сравнению с обычными низкомолекулярными гомогенными системами.

Молекулярные коллоиды образуются путем самопроизвольного растворения ВМС в «хорошем» (хорошо взаимодействующем с ними) растворителе. Для понимания свойств этих растворов необходимо прежде всего кратко рассмотреть свойства самих ВМС.

XVI.1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВМС

Высокомолекулярные соединения образуются в процессах полимеризации и поликонденсации. В первом случае возникают типичные высокополимерные соединения, во втором могут образовываться ВМС, составленные не из одинаковых группировок атомов и не являющиеся собственно полимерами, например, белки. Поэ-

тому понятие ВМС является более общим, включая, как частное, высокополимеры. Однако в современной литературе это различие в значительной степени стирается и в дальнейшем термины: *полимер* и *ВМС* будут использоваться как равнозначные.

ВМС присуща высокая молекулярная масса M — обычно 10^4 — 10^6. Количественные изменения M приводят к изменениям качественным — появляются новые свойства, отсутствующие у низкомолекулярных соединений и весьма важные в практическом отношении, например, высокая эластичность. Структурно-механические свойства являются функцией внутренней структуры дисперсной системы, поэтому основная задача состоит в установлении связи между строением (структурой) ВМС, с одной стороны, и практически важными свойствами их — с другой. Ее решение составляет основу той «молекулярной архитектуры», которая необходима для конструирования полимерных материалов, обладающих требуемыми свойствами.

Существуют несколько типов структуры полимеров, а именно: линейная (например, натуральный каучук), разветвленная (крахмал), пространственная (фенолформальдегидные смолы); в отдельный тип можно выделить сшитые структуры (эбонит).

Основные особенности строения полимеров, определяющие их свойства:

существование двух различных типов связей;

гибкость цепей, обусловленная внутренним вращением звеньев.

Для полимеров характерно наличие, во-первых, химических связей (порядка сотен кДж/моль), соединяющих атомы в цепи и, во-вторых, межмолекулярных сил* (с энергией порядка единиц или десятков кДж/моль), связывающих между собой макромолекулярные цепи.

Такая двойственность определяет специфику свойств ВМС. Поэтому нецелесообразно относить к полимерам структуры типа алмаза, где все связи являются химическими и, наоборот, можно считать неорганическими полимерами (см. раздел XI.3) частицы бетонитовой глины (чешуйки двумерной, образованной химическими связями сетки), графитовые структуры и т. п.

Вторая особенность строения полимеров определяется гибкостью цепей, связанной со свободой вращения их звеньев.

Благодаря вращению звеньев макромолекула может принимать различные конформации.

Конформациями называют энергетически неравноценные формы молекул, возникающие при простом повороте звеньев без разрыва химической связи; они отличаются от конфигураций, взаимный переход которых возможен лишь путем разрыва химической σ-связи и образования новой (стереоизомера).

---

* К межмолекулярным следует отнести и водородные связи; присутствие неполярных молекул или углеводородных цепей увеличивает среднюю упорядоченность воды, обусловленную этими связями; поэтому удаление неполярных компонентов из воды приводит к частичному разупорядочиванию, повышая энтропию системы; этот процесс рассматривается как «гидрофобное взаимодействие» между неполярными группами.

При конформациях макромолекулы могут либо свертываться, образуя глобулы и статистические клубки, либо выпрямляться и укладываться в ориентированные структуры — пачки. Легкость перехода зависит от термодинамической и кинетической гибкости цепей. Первая определяется разностью энергий двух конформаций ΔU, вторая — высотой барьера U_0, разделяющего два состояния.

Гибкость цепи является функцией многих переменных. Она уменьшается с увеличением числа полярных групп, ростом плотности пространственной сетки (матрицы) и с уменьшением температуры.

Рассмотренные особенности строения полимеров позволяют найти связь между составом и свойствами. Действительно, высокая гибкость цепи (малые величины ΔU и U_0) позволяет легко растянуть цепь небольшим внешним усилием, после снятия которого система возвращается на исходный низший энергетический уровень.

Таким образом, причиной *свойства* — высокая эластичность — является особенность *строения* — гибкость цепей и блоков, состоящих из цепных молекул.

Для более полного понимания связи между строением и свойствами, необходимо рассмотреть фазовые и физические состояния полимеров, поскольку понятие агрегатного состояния не применимо к полимерам, которые не могут находиться ни в истинно твердом состоянии, ни в состоянии газа, их можно отнести к структурам конденсационного типа (см. гл. XIV). Для описания полимеров целесообразно использовать представления о *фазовом* состоянии вещества. Понятие фазы применяется здесь в структурном смысле и характеризуется порядком взаимного расположения молекул. В соответствии с этим любое вещество — низкомолекулярное и ВМС — находится в одном из трех фазовых состояний — кристаллическом, аморфном или газообразном (последнее для ВМС практически отсутствует).

Типичным для полимеров является аморфное фазовое состояние, которому соответствуют три различных физических состояния линейных полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее *, переходящие одно в другое при повышении температуры, переходы совершаются при температурах стеклования T_g и текучести T_f.

Эти переходы не являются фазовыми и поэтому протекают постепенно в некотором интервале температур. Они фиксируются экспериментально, обычно путем измерения зависимости деформации γ (при $\tau = \text{const}$) от температуры.

Рассмотренные представления о строении полимеров и фазовых состояниях позволяют понять природу упругопластических свойств.

Одно из важнейших свойств полимеров — высокая эластичность — отсутствует у низкомолекулярных веществ, металлов, кристаллических тел (обладающих упругостью). Она отличается от

* В этих же состояниях могут быть получены и кристаллизующиеся полимеры.

тому понятие ВМС является более общим, включая, как частное, высокополимеры. Однако в современной литературе это различие в значительной степени стирается и в дальнейшем термины: *полимер* и *ВМС будут использоваться как равнозначные.*

ВМС присуща высокая молекулярная масса M — обычно 10^4 — 10^6. Количественные изменения M приводят к изменениям качественным — появляются новые свойства, отсутствующие у низкомолекулярных соединений и весьма важные в практическом отношении, например, высокая эластичность. Структурно-механические свойства являются функцией внутренней структуры дисперсной системы, поэтому основная задача состоит в установлении связи между строением (структурой) ВМС, с одной стороны, и практически важными свойствами их — с другой. Ее решение составляет основу той «молекулярной архитектуры», которая необходима для конструирования полимерных материалов, обладающих требуемыми свойствами.

Существуют несколько типов структуры полимеров, а именно: линейная (например, натуральный каучук), разветвленная (крахмал), пространственная (фенолформальдегидные смолы); в отдельный тип можно выделить сшитые структуры (эбонит).

Основные особенности строения полимеров, определяющие их свойства:

существование двух различных типов связей;

гибкость цепей, обусловленная внутренним вращением звеньев.

Для полимеров характерно наличие, во-первых, химических связей (порядка сотен кДж/моль), соединяющих атомы в цепи и, во-вторых, межмолекулярных сил* (с энергией порядка единиц или десятков кДж/моль), связывающих между собой макромолекулярные цепи.

Такая двойственность определяет специфику свойств ВМС. Поэтому нецелесообразно относить к полимерам структуры типа алмаза, где все связи являются химическими и, наоборот, можно считать неорганическими полимерами (см. раздел XI.3) частицы бетонитовой глины (чешуйки двумерной, образованной химическими связями сетки), графитовые структуры и т. п.

Вторая особенность строения полимеров определяется гибкостью цепей, связанной со свободой вращения их звеньев.

Благодаря вращению звеньев макромолекула может принимать различные конформации.

[illegible] характерна для макромолекул неполярных, обладающих большой термодинамической гибкостью цепи (полиизопрен, полибутадиен и др.). Введение небольшого числа полярных групп не нарушает эластичности (полихлоропрен), изменяя лишь модуль. Однако для полимеров сильно полярных или содержащих крупные заместители (полистирол) эластичность наблюдается лишь при повышении T (поскольку сильное межмолекулярное взаимодействие увеличивает T_g). При комнатной температуре эти полимеры находятся в стеклообразном состоянии.

Для некоторых полимеров подобного типа можно обнаружить «память», связанную с обратимостью деформаций. Так, из полимера можно вырезать какой-

либо предмет при $T < T_g$, а затем, нагрев до $T > T_g$, растяиуть его в тоикую нить. Если эту нить охладить вновь в растянутом состоянии до $T < T_g$, оно может храниться в течение долгого времени, но при кратковременном нагреве до $T > T_g$ — без нагрузки, она сразу же прииимает первоначальную форму предмета в самопроизвольном процессе увеличения энтропии.

С ростом полярности t_f возрастает вследствие уменьшеиия кинетической гибкости цепей: рост высоты активационного барьера замедляет возвращение системы в исходное состояние после снятия нагрузки.

Редкая пространственная сетка, возникающая, например, в процессе вулканизации, не мешает проявлению высокоэластических свойств, но увеличивает модуль. Рост числа мостичных связей приводит к образованию жестких материалов, не способных к высокоэластической деформации (эбонит).

Пластические свойства появляются при нагревании до $T > T_f$; они обусловлены последовательным перемещением цепей.

Движение цепи как целого маловероятно, поскольку связано с большими затратами энергии на одновременное преодоление большого числа межмолекулярных связей. Поэтому при течении полимеров происходит последовательное перемещение отдельных звеньев цепи. Для этого необходимо локальное выпрямление цепей и, таким образом, пластичность связана с гибкостью цепей и с эластическими их свойствами. Факторы, вызывающие увеличение жесткости цепей (мостичные связи, полярные группы), уменьшают или полиостью исключают пластичность. Так, пространственные, и, тем более сшитые полимеры даже при редкой сетке теряют способность к необратимым деформациям и, следовательно, не могут переходить в вязкотекучее состояние.

Введение большого числа полярных групп резко увеличивает вязкость ($\eta \approx 10^{11}$ Па·с), сильно снижая пластичность и текучесть. В практике для увеличения пластичности в линейные полимеры вводят специальные вещества — п л а с т и ф и к а т о р ы. Последние внедряются между макромолекулами или блоками (пачками) и раздвигают их, ослабляя межмолекулярные силы и снижая T_g и T_f. Пластификаторы, взаимодействуя с макромолекулами, как бы «сольватируют» их. Поэтому для неполярных полимеров применяют неполярные пластификаторы типа четыреххлористого углерода, для полярных — полярные, например дибутилфталат. В настоящее время используют десятки тысяч различных пластификаторов.

Таким образом, основные параметры, определяющие структурно-механические свойства полимерных материалов (модуль эластичности, пластическая вязкость, время релаксации и другие параметры), являются функциями строения полимеров. Изучив природу этой связи, химик, подобно архитектору, может в настоящее время, скрепляя или раздвигая цепи, вводя полярные группы, заместители больших размеров и т. д., создавать новые материалы с требуемыми свойствами, заранее заданными, сообразно с целью их практического применения. Это — основная задача физико-химической механики полимеров.

XVI.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВМС С РАСТВОРИТЕЛЕМ

При взаимодействии высокомолекулярных веществ с растворителем происходит увеличение объема и массы полимера во времени. Этот процесс называют набуханием; мерой его служит степень набухания α

$$\alpha = (m - m_0)/m_0 \qquad \text{(XVI.2)}$$

где m_0 и m — массы исходного и набухшего полимера.

Набухание может быть *ограниченным* и *неограниченным*. В первом случае α достигает постоянного предельного значения (кривая *I*, рис. XVI.1) (например, набухание желатины в холодной воде при комнатной температуре), во втором — значения m и α проходят через максимум, после которого полимер постепенно растворяется (например, желатина в горячей воде) (кривая *II*, рис. XVI.1). В этом случае набухание является начальной стадией растворения.

Причина набухания заключается в различии свойств двух компонентов — ВМС и НМС (низкомолекулярного соединения, т. е. растворителя). Сильное взаимодействие компонентов всегда приводит к постепенному их смешению и размыванию границы раздела фаз. Скорость этого процесса определяется подвижностью молекул, коэффициентом их диффузии. Специфика набухания заключается в том, что взаимодействуют и смешиваются молекулы, различающиеся между собой на много порядков по размерам и подвижности. Поэтому переход макромолекул в фазу растворителя происходит очень медленно, тогда как молекулы НМС быстро проникают в сетку полимера, раздвигая цепи и увеличивая его объем.

Гибкость цепей облегчает проникновение малых молекул в сетку полимера. Таким образом, процесс набухания представляет собой *одностороннее смешение*, обусловленное большим различием в размерах молекул.

Способность к набуханию — есть свойство полимера, определяемое его составом и строением, как и структурно-механические его свойства. Причиной набухания является не простое механическое вхождение НМС в пустоты или поры (которых в полимере, в сущности, нет), а межмолекулярное взаимодействие, обусловленное главным образом сольватацией макромолекул. Доказательство коллоидно-химической (а не физической) природы этого процесса — выделение теплоты набухания и уменьшение общего объема системы (контракция), связанное с ориентацией НМС. Поэтому процесс набухания всегда специфичен. Полимер набухает не в любом, а лишь в «хорошем» растворителе, с которым он взаимодействует. Это взаимодействие

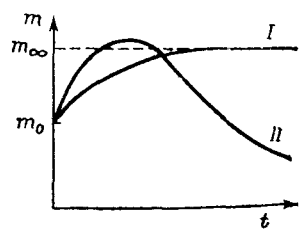


Рис. XVI.1. Ограниченное (*I*) и неограниченное (*II*) набухание.

связано с полярностью. Поэтому полярные полимеры набухают в полярных жидкостях, например белки в воде, неполярные — в неполярных (каучук в бензоле).

Ограниченность процесса набухания и возможность самопроизвольного растворения определяются, как и в случае самопроизвольного диспергирования (см. раздел XIII. 1), соотношением между энергией решетки в полимере и энергией сольватации, с учетом энтропийного эффекта.

Так, для линейных полимеров работа разделения макромолекул, связанных вандерваальсовыми силами, может оказаться меньше энергии сольватации, особенно при повышении T. В этом случае набухание будет неограниченным и приведет к самопроизвольному растворению. Для разрыва химических связей энергии сольватации (с учетом энтропийного эффекта) часто недостаточно; поэтому для пространственных полимеров характерно ограниченное набухание; при этом α уменьшается с ростом жесткости цепей. Полимеры, сшитые короткими мостичными связями, как правило, не набухают. Например, натуральный каучук (линейный полимер) неограниченно набухает в бензоле, вулканизированный — ограниченно, сильно вулканизированный (эбонит) — не набухает вообще.

Введение полярных групп в полимер уменьшает α в неполярных жидкостях и во многих случаях увеличивает ее в полярных. Примерами ограниченно набухающих в воде (и не набухающих в бензоле) веществ является целлюлоза (пространственный полимер), неограниченно набухающих в горячей воде — крахмал (разветвленный) и желатина (линейный).

Мерой набухания служит предельная степень набухания α_l, достигаемая при $t \to \infty$. В случае неограниченного набухания эту величину нельзя, очевидно, найти по пределу кривой *II* (рис. XVI. 1); в таких случаях применяют метод линеаризации и экстраполяции начальной ветви к кривой $t = \infty$ [2, с. 295].

Наблюдения за процессом набухания показали, что его, в большинстве случаев, можно разделить на две стадии. Первая протекает с выделением теплоты набухания Q, сопровождается контракцией системы и характеризуется сравнительно небольшим значением α. Эмпирическая зависимость Q от α имеет вид

$$Q = a\alpha/(b + \alpha) \qquad \text{(XVI. 3)}$$

где a и b — константы.

Дифференциальная теплота $q = dQ/dm$ в процессе набухания уменьшается, поскольку сольватация вначале идет по наиболее активным участкам, а затем молярная энергия взаимодействия молекул растворителя с полимером постепенно уменьшается.

Для второй стадии характерно почти полное прекращение выделения теплоты (иногда даже $q < 0$) и контракции. Но именно на этой стадии происходит основное увеличение объема и массы полимера. Отсюда следует, что процесс набухания во второй стадии определяется не энергетическими, а иными причинами. Для

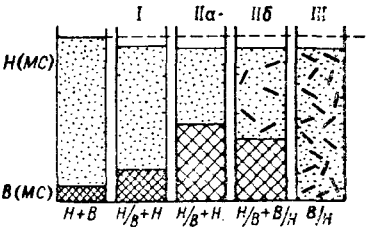


Рис. XVI. 2. Изображение различных стадий набухания в модели ограниченной взаимной растворимости.

объяснения необходимо в общих чертах рассмотреть термодинамическую трактовку процесса.

Ранее (см. раздел V.8) было показано, что фазовая диаграмма системы ВМС — НМС аналогична диаграмме, характерной для двух частично смешивающихся жидкостей. Эта идея общности позволила Каргину рассматривать процесс набухания как ограниченное или неограниченное взаимное растворение двух жидкостей: ВМС и НМС. Схема различных стадий набухания, отвечающая этому представлению, показана на рис. XVI. 2.

Процесс набухания идет самопроизвольно. При $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ (обычные условия набухания):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad \text{(XVI. 4)}$$

На первой стадии происходит специфическое взаимодействие (сольватация) НМС и ВМС; при этом выделяется теплота, т. е. $\Delta H < 0$, а $\Delta S \approx 0$, или даже $\Delta S < 0$ (в тех случаях, когда сольватация приводит к увеличению жесткости цепи). Однако $|\Delta H| > |T\Delta S|$ и $\Delta G < 0$. На второй стадии теплота сольватации почти или совсем не выделяется ($\Delta H \approx 0$), но зато возрастает энтропия, поскольку разрыхление сетки и связанное с ним частичное освобождение макромолекул увеличивает число конформаций: $T\Delta S > 0$, $\Delta G \approx -T\Delta S < 0$. Росту S способствует происходящий иногда во второй стадии вывод некоторого числа макромолекул в раствор НМС (рис. XVI. 2).

Таким образом, вторая стадия набухания обусловлена энтропийным эффектом. Его можно моделировать различными способами, например, посредством осмотической ячейки — сетки полимера, пропитанной раствором более растворимой фракции полимера (обладающей меньшей молекулярной массой).

Вступающий в сетку растворитель (НМС) создает в ней осмотическое давление, равное, по приближенным оценкам, давлению набухания. Это давление, наблюдаемое на опыте, достигает весьма больших величин (десятков атмосфер) и может стать причиной разрыва емкостей, заполненных набухающими материалами. Известны случаи, когда стальной корпус судна разрывался вследствие набухания ВМС, заполняющих трюм (горох, зерно и др.) при контакте с водой.

Наиболее общим объяснением механизма второй стадии является увеличение энтропии системы благодаря росту числа возможных конформаций.

Ограниченное набухание обычно заканчивается на стадии *IIа* или *IIб*, неограниченное — приводит к растворению полимера (рис. XVI. 2, *III*). Ограниченно набухший полимер называется студнем. Отметим, что студень можно получить и путем конден-

сации отдельных макромолекул в растворе, чаще всего посредством водородных связей.

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

Действительно, если химические связи окажутся при механическом воздействии разорванными, то они уже не восстановятся, поскольку в местах разрыва изменится состав в результате взаимодействия с растворителем. Студни, образованные полимерами, не обладают пластическими свойствами, но упругие и эластические свойства их сходны со свойствами гелей и определяются прочностью и гибкостью макромолекулярной сетки, а также твердообразностью ориентированных слоев молекул растворителя. Особенно характерно это для полярных макромолекул в водной среде.

Гидратные оболочки, окружающие полярные группы, создают упругую водную сетку. Таким образом, жидкость, заполняющую сетку студня и называемую интермицеллярной, можно условно разделить на две части: «свободную» и «связанную», входящую в состав сольватных оболочек.

Связанная вода обладает особыми свойствами: бóльшей плотностью; пониженной температурой замерзания (до —15 °С и ниже); потерей растворяющей способности и т. д. Связанная вода студней и гелей играет большую роль в нашей жизни, ибо присутствие ее в почве, растениях, во всех живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей. В человеческом организме доля связанной воды составляет у младенца ~70 %, снижаясь к старости до 40 %. Если «...вода — это арена, на которой разыгрывается действие жизни...» *, то связанной воде на этой арене представляется особая, почти самостоятельная роль. В настоящее время развиваются представления о существовании «жидкокристаллических» фаз и возможности разделения различных форм водиых растворов на две жидкие фазы (расслоение, коацервация) как основе многих жизненно важных процессов.

Старение студней, как и гелей, проявляется в синерезисе — процессе постепенного сжатия сетки (матрицы); наглядным примером может служить отделение сыворотки (свертывание молока, «слеза» в сыре и т. д.). В этом процессе вначале отжимается свободная вода, а затем, частично, и связанная.

Образование студней при неограниченном набухании — приводит к растворению, к образованию растворов ВМС. Рассмотрим свойства этих растворов — молекулярных коллоидов.

---

* *Габуда С. П.* Связанная вода. Факты и гипотезы. Новосибирск, СО АН СССР: Наука, 1982. 160 с.

XVI. 3. РАСТВОРЫ ВМС

Растворы ВМС образуются самопроизвольно и являются термодинамически устойчивыми. Устойчивы они и в отсутствие сил отталкивания. Так, белки сохраняют устойчивость даже в изоэлектрической точке ($\zeta = 0$). Для разрушения системы необходимо уменьшить лиофильность посредством ослабления или удаления сольватных оболочек. Этого можно достичь добавлением десольватирующих агентов (например, электролитов), а в общем случае — уменьшением активности дисперсионной среды — растворителя, что приводит согласно з. д. м. к понижению его активности в сольватных слоях. Активность растворителя может быть снижена, например, посредством добавления спирта к водному раствору белка, или ацетона — к раствору каучука в бензоле.

Наиболее часто добавляют электролиты (в случае водных растворов ВМС). Действие последних при этом существенно отличается от коагулирующего действия их на гидрофобные коллоиды, связанного (см. раздел XIII. 4) с уменьшением ψ_1 или δ. В растворах молекулярных коллоидов разрушающее действие электролита проявляется в десольватации и начинается при концентрациях много бóльших, чем в случае коагуляции. Описанное явление называют **высаливанием**.

Можно сказать, что в этом случае происходит борьба за воду между макромолекулами и ионами. Критические концентрации высаливания обычно на 3—5 порядков превышают пороги коагуляции и измеряются уже не в миллимолях, а в молях на литр. Высаливающее действие не связано однозначно с зарядом иона, поскольку оно определяется дегидратирующей функцией. Однако многочисленные исследования показали, что наибольшее влияние на высаливание оказывает заряд аниона. Ниже приведены концентрации некоторых солей различных кислот, вызывающие высаливание яичного альбумина из водных растворов:

	с, моль/л
$Na_2C_2O_4$	0,56
Na_2SO_4	0,80
CH_3COONa	1,69
NaCl	5,42
NaI, $NaCS^-$	∞

Анионы образуют лиотропный ряд, хорошо соответствующий степени их гидратации; слабо гидратирующиеся ионы (I^-, CNS^-) не высаливают даже при очень высоких концентрациях.

Таким образом, между высаливающей способностью иона и степенью его гидратации существует симбатность.

В результате высаливания обычно возникают образования, похожие на коагуляты,— волокна, хлопья, творожистые осадки. Однако в некоторых случаях высаливание приводит к образованию капелек второй жидкой фазы — структурированной жидкости, приближающейся по свойствам к студию. Это явление носит название **коацервации** и характерно для многих белков. Концентрация

ВМС в коацерватных каплях увеличивается, в остальном растворе — уменьшается, по сравнению с исходной.

Самопроизвольное разделение гомогенного раствора на две фазы в этом процессе представляется, на первый взгляд, неожиданным, поскольку в нем возникают концентрационные градиенты, а также фазовые границы, обладающие избыточной энергией. Статистическая трактовка, предложенная Онзагером [15, с. 456], вскрывает энтропийный характер коацервации. Вытянутые макромолекулы в растворе перекрываются сферами действия, в результате чего уменьшается свобода броуновского движения. Выделение части макромолекул в другую, более концентрированную фазу, значительно увеличивает свободу вращательного движения всех макромолекул, оставшихся в дисперсионной среде (мало изменяя ее для макромолекул коацервата), а следовательно и энтропию системы.

Следовательно, в этом процессе $\Delta H > 0$, $T\Delta S > 0$, но $|T\Delta S| > |\Delta H|$ и согласно (XVII. 4), $\Delta G < 0$. Этот же механизм применим к образованиям типа тактоидов (см. раздел XIV. 4).

Представление о коацерватах, как о зародышах простейших форм жизни в мировом океане составляет основу одной из гипотез, объясняющих происхождение жизни на Земле (Опарин). Если следовать этому представлению, то трактовка Онзагера позволяет понять, как накопление отрицательной энтропии (в фазе коацервата), характерное для жизнедеятельности, может происходить за счет самопроизвольного роста энтропии в окружающей среде.

Факт существования отдельных макромолекул в растворе позволяет четко выявить и изучить основные свойства ВМС. Один из важнейших параметров ВМС — молекулярная масса M, и все методы ее определения основаны на исследовании свойств макромолекул в растворе.

Как уже отмечалось, реальные ВМС характеризуются всегда величиной некоторой усредненной M. При этом различные методы измерения дают разные числовые значения M. Действительно, усреднение свойств различных частиц, составляющих сложную систему, можно провести по-разному, в зависимости от того, какому свойству придается наибольшее значение.

Если желательно отразить среднюю массу, приходящуюся на одну частицу, следует вычислить среднечисловую массу $\overline{M}_N = \sum_i n_i M_i / \sum_i n_i$, если же выражать M в долях массы данной фракции в общей массе, следует найти средневзвешенную массу $\overline{M}_w = \sum n_i M_i^2 / \sum_i n_i M_i$. Степень неоднородности полимера тем выше, чем больше коэффициент полидисперсности $K_M = \overline{M}_w / \overline{M}_N$ превышает единицу. Методы измерения M подробно излагаются в монографиях и учебниках [1, 27—29].

Основными являются методы осмометрии, диффузии, светорассеяния, ультрацентрифугирования и измерения вязкости. Общие представления о первых четырех методах измерения даны в гл. III—V. Осмотическое давление зависит от числа макромолекул, поэтому осмометрический метод дает среднечисловое значение $\overline{M}_N$. Интенсивность рассеяния света зависит от общего количества дисперсной фазы. Поэтому метод светорассеяния, дает $\overline{M}_w$. Близкими к $\overline{M}_w$ получаются значения $\overline{M}$, найденные методами ультрацентрифугирования и диффузии.

Наиболее распространенным, благодаря своей простоте, является метод измерения вязкости, который мы вкратце рассмотрим.

Растворы ВМС обычно не подчиняются *закону Эйнштейна*

$$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = k'\varphi \approx kc \qquad \text{(XVI. 5)}$$

где c — массовая концентрация ВМС; $\eta_{уд}$ — удельная вязкость.

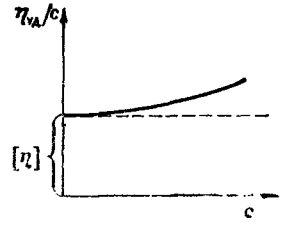


Рис. XVI. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ВМС в растворе.

Многочисленные эксперименты показали, что $\eta_{уд}$ увеличивается с ростом M при $c = \text{const}$. Смысл этой зависимости определяется тем, что большие молекулы оказывают относительно бóльшее сопротивление потоку. Штаудингер пришел к следующему выражению зависимости вязкости раствора от молекулярной массы полимера

$$\eta_{уд} = KMc \qquad \text{(XVI. 6)}$$

где K — постоянная для всего полимергомологического ряда, определяемая криоскопически в растворах низших его членов.

Это уравнение, по Штаудингеру, можно получить, считая, что гидродинамическое сопротивление молекулы потоку пропорционально ее эффективному сечению — проекции сферы вращения молекулы на плоскость, перпендикулярную потоку. Для палочкообразной молекулы это сечение пропорционально квадрату ее длины и, следовательно, M^2. Общее сопротивление всех ν молекул (в см^3) пропорционально, таким образом, $M^2\nu$ или Mc, поскольку $\nu = c/M$.

Дальнейшие исследования не подтвердили, однако, применимости выражения (XVI. 6) для большинства изученных систем. Действительно, *уравнение Штаудингера* описывает лишь предельный случай, выполняющийся лишь в отсутствие взаимодействия между макромолекулами и при их предельном выпрямлении.

В отсутствие взаимодействия величина $\eta_{уд}/c$, называемая приведенной вязкостью, не должна быть функцией c, согласно уравнениям Эйнштейна и Штаудингера (при $M = \text{const}$). Однако результаты вискозиметрических измерений показывают, что $\eta_{уд}/c$ возрастает (обычно почти линейно) с увеличением c (рис. XVI. 3). Рост этот обусловлен усилением взаимодействия между макромолекулами и можно исключить его влияние путем экстраполяции $\eta_{уд}/c$ к значению $c = 0$. Полученная таким образом величина

$$[\eta] \equiv \lim_{c \to 0} (\eta_{уд}/c) \qquad \text{(XVI. 7)}$$

не включающая взаимодействия между макромолекулами, называется характеристической вязкостью и может быть введена в (XVI. 6) вместо переменной $\eta_{уд}/c$: $[\eta] = KM$.

Второе условие — полное выпрямление молекулы никогда практически не реализуется. Макромолекулы всегда в той или иной степени свернуты в статистические клубки, обладающие меньшим гидродинамическим сопротивлением, чем растянутые молекулы.

Статистический расчет для молекул, обладающих полной свободой вращения всех звеньев цепи, дает:

$$[\eta] = KM^{1/2} \qquad \text{(XVI. 8)}$$

Взаимодействие с растворителем приводит к ограничению свободы вращения звеньев (увеличению жесткости цепи). Это ограничение учитывается параметром $\alpha^2 = \bar{r}^2/\bar{r}_0^2$, где $\bar{r}^2$ — средний квадрат расстояния между концами цепи при взаимодействии, а $\bar{r}_0^2$ в отсутствие взаимодействия с растворителем.

Теория, развитая *Флори* и *Фоксом*, показывает, что учет взаимодействия с растворителем приводит к следующему выражению:

$$[\eta] = KM^{1/2}a^3 \qquad \text{(XVI. 9)}$$

Для «плохих» (слабо взаимодействующих с ВМС) растворителей $a \approx 1$ и (XVI. 9) переходит в (XVI. 8). Для «хороших» a пропорциональна $M^{0,1}$ и следовательно, $[\eta] = KM^{0,8}$. В общем случае влияние обоих факторов учитывается формулой

$$[\eta] = KM^{\alpha} \qquad \text{(XVI. 10)}$$

где α — постоянная для полимергомологического ряда величина, значения которой лежат обычно в пределах 0,55—0,85.

Величину $[\eta]$ находят на основании измерений относительной вязкости растворов, из которой вычисляют $\eta_{уд}$, $\eta_{уд}/c$ и, далее, $[\eta]$ путем графической экстраполяции кривой $\eta_{уд}/c$ к $c = 0$. Для нахождения K и α совместно определяют $[\eta]$ и M (например, осмометрически) для нескольких низших членов полимергомологического ряда. Эти значения наносят на график в координатах $\lg[\eta] - \lg M$ и по тангенсу угла наклона (равному α) и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (равному $\lg K$), находят обе константы. Полученные таким образом значения K и α для различных систем приводятся в виде таблиц в справочниках и монографиях (табл. XVI. 1).

Таблица XVI.1. **Значения констант K и α, полученные при 25 °С**

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	α	Область значений $M \cdot 10^5$, для которых применимо уравнение (XVI.10)
Каучук натуральный	Толуол	5,02	0,67	—
Найлон	Муравьиная кислота	11	0,72	0,05—0,25
Полибутадиен	Толуол	2,6	0,64	—
Поливиниловый спирт	Вода	5,9	0,67	0,44—1,1
Полистирол	Бензол	3,7	0,62	—
	Толуол	1,28	0,70	5,5—20
Целлюлоза	Медноаммиачный раствор	0,85	0,81	—
ацетат целлюлозы	Ацетон	1,49	0,82	0,3—3,9

Пользуясь этими таблицами, можно найти M по уравнению (XVI. 10) и судить о его изменениях в процессах полимеризации, расщепления ВМС и т. д. Для этого нужно измерить η (или η/η_0), определить $[\eta]$ способом, указанным выше (через $\eta_{уд}/c$), и вычислить M по (XVI. 10). Этот метод дает средневязкостную величину $\bar{M}_v$, близкую к $\bar{M}_w$

$$\bar{M}_v = \left[\sum_i n_i M_i^{\alpha+1} \Big/ \sum_i n_i M_i\right]^{1/\alpha}$$

где α — показатель степени в (XVI. 10); при $\alpha \approx 1$ $\bar{M}_v \approx \bar{M}_w$.

Мы рассмотрели наиболее общие свойства ВМС и их растворов без учета электрических зарядов. Между тем, многие набухшие и растворенные полимеры диссоциированы на ионы и представляют собой, таким образом, полиэлектролиты, относящиеся к классу коллоидных электролитов. Наличие заряда и, следовательно, электрической компоненты свободной энергии, существенно изменяет термодинамические, кинетические и другие свойства и создает ряд особенностей поведения заряженных систем. Эти особенности очень важны не только для практики, но и для прогресса науки, главным образом в одном из важнейших ее направлений — в коллоидно-химической биологии.

XVI.4. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ (ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ)

Заряженную коллоидную частицу можно представить состоящей из одного гигантского полиона и множества противоионов. Поэтому любой золь (если он не находится в ИЭТ) является коллоидным электролитом. Действительно, свойства золей непрерывно переходят в свойства растворов электролитов, например электрофорез в электромиграцию (движение ионов в электрическом поле), двойной электрический слой при предельном диспергировании («вырождении» поверхности) — в ионную атмосферу, выявляющую те же закономерности; так, трактовка Гуи переходит в представления теории сильных электролитов. С такими проявлениями глубокой общности свойств коллоидных и молекулярно-ионных растворов мы уже встречались.

Вряд ли целесообразно, однако, применять понятие «коллоидный электролит» (так же, как «дисперсность» в разделе I.1) слишком широко, ибо при этом теряется конкретность его содержания. Поэтому следует исключить из этого понятия все системы частиц, пористые тела и др., «зерна» которых содержат внутри неизменную объемную фазу, а поверхность отделена от окружающей среды четкой фазовой границей. Коллоидными электролитами следует называть полиэлектролиты, образующиеся в результате электролитической диссоциации ВМС, а также близкие к ним по многим свойствам мицеллы*, или ассоциаты, возникающие в растворах ПАВ. Они также могут нести электрический заряд. Эти системы будут рассмотрены (см. далее гл. XVII).

Полиэлектролиты могут существовать:

в виде отдельных полиионов в растворе, образующихся при диссоциации ионогенных групп макромолекул; каждая макромо-

---

* Этим термином ранее часто обозначали коллоидную частицу совместно с окружающим ее ДЭС. Мы не пользуемся термином «мицелла» в указанном широком смысле, сохранив его, в согласии с современной терминологией, для обозначения надмолекулярных образований, возникающих в растворах ПАВ (и ВМС), как ионных, так и неионных.

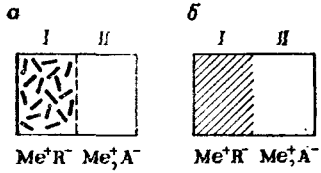


Рис. XVI. 4. Модели системы полиэлектролит (*I*)—внешний раствор (*II*):

а — золь, отделенный полупроницаемой мембраной; *б* — набухший полимер (студень).

лекула, несущая ряд ионных групп, например $-C\overset{O}{\underset{O^-}{\diagup\!\!\diagdown}}$ или $-NH_3^+$ (в белках) представляет собой п о л и и о н;

в виде студня — сплошной матрицы, несущей фиксированные ионы одного знака, уравновешенные подвижными противоионами, как это свойственно ионообменным смолам (см. рис. XI. 1); в качестве единичного полиона в таких системах обычно рассматривается один фиксированный ион вместе с ближайшей частью матрицы (приходящейся на его долю), хотя в принципе, можно считать и всю матрицу одним гигантским полионом.

Таким образом, целесообразно выделить два класса полиэлектролитов — жидкие (золи) и твердообразные (студни). Термодинамическая *трактовка* этих систем впервые проведенная *Доннаном* на основе представлений, развитых Гиббсом, позволила установить закономерности поведения, общие для обоих классов, и моделировать важнейшую биологическую систему: клетка — окружающая среда посредством любой из двух равноправных моделей, изображенных на рис. XVI. 4. В первой из них (рис. XVI. 4, *а*), полионы движутся свободно в подсистеме *I*, но не могут проникнуть в подсистему *II*, где находится раствор низкомолекулярного электролита Me^+A^- (Me^+ — катион, A^- — анион), поскольку подсистемы *I* и *II* разделены полупроницаемой мембраной (проницаемой для воды, Me^+ и A^-, но не проницаемой для полионов). Положим, что полиион R несет отрицательный заряд, а противоион Me^+ является общим для ВМС и НМС *. Для большей конкретности примем, что в подсистеме *I* содержится белок, диссоциирующий по схеме $(-COONa)_n \rightarrow (-COO^-)_n + nNa^+$, а в подсистеме *II* — раствор NaCl. Модель эта, следовательно, представляет собой систему золь — внешний раствор.

Вторая модель (рис. XVI. 4, *б*) представляет систему студень — раствор и не включает мембрану. Характеризуется она также равномерным распределением полионов R^- и подвижных противоионов Me^+ в подсистеме *I*, с той лишь разницей (по сравнению с моделью *а*), что полионы в ней неподвижны, вследствие фиксации их в матрице. Общим для двух моделей является локализация полионов в подсистеме *I* и свободное перемещение по всей системе ионов Me^+ и A^-, распределяющихся между подсистемами *I* и *II*. Примем для простоты объема *I* и *II* одинаковыми и равными единице. Найдем закон равновесного распределения Me^+ и A^- между *I* и *II*.

* Все рассуждения, приведенные далее, справедливы и для положительно заряженных полиэлектролитов (с перемеиой знаков).

В состоянии равновесия электрохимические потенциалы каждого из общих ионов (i-го вида) в подсистемах равны. Согласно уравнению (XI. 9), имеем

$$\bar{\mu}_i + z\mathcal{F}\bar{\psi} = \mu_i + z\mathcal{F}\psi \qquad \text{(XVI. 11)}$$

(чертой обозначены величины, относящиеся к дисперсной системе *I*) и

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \qquad \text{(XVI. 12)}$$

При одинаковой нормировке активностей в *I* и *II* ($a_i = c_i$ при $c \to 0$) $\bar{\mu}_i^\circ = \mu_i^\circ$ с учетом этого условия для бинарного симметричного ($z_+ = -z_- = z$) электролита, подставляя (XVI. 12) в (XVI. 11) (и пренебрегая давлением набухания), находим:

$$RT \ln \bar{a}_+ + z\mathcal{F}\bar{\psi} = RT \ln a_+ + z\mathcal{F}\psi \qquad \text{(XVI. 13а)}$$

$$RT \ln \bar{a}_- - z\mathcal{F}\bar{\psi} = RT \ln a_- - z\mathcal{F}\psi \qquad \text{(XVI. 13б)}$$

Складывая эти два уравнения, получаем основное выражение для ионного равновесия:

$$\bar{a}_+\bar{a}_- = a_+a_- \qquad \text{(XVI. 14)}$$

Это уравнение мембранного или доннановского равновесия. Часто полагают, правда, без достаточных оснований, что коэффициенты активности подвижных ионов в подсистемах *I* и *II* равны ($\bar{f}_i = f_i$), тогда

$$\bar{c}_+\bar{c}_- = c^2 \qquad \text{(XVI. 15)}$$

Это выражение обычно и используют — за неимением лучшего — для описания распределения ионов между *I* и *II*; использовать точное выражение (XVI. 14) не удается, поскольку неизвестны активности отдельных ионов, особенно в дисперсной системе. Оценку точности (XVI. 15) можно провести экспериментально путем анализа равновесных концентраций ионов в *I* ($\bar{c}_+$, $\bar{c}_-$) и *II* (c). Из этих данных можно также найти средние коэффициенты активности $\bar{f}_\pm$ в *I*, поскольку из (XVI. 14) строго следует, что $\bar{c}_+\bar{c}_-\bar{f}_\pm^2 = c^2 f_\pm^2$, а значения $f_\pm$ в растворах электролитов известны.

Проведенная проверка показала, что в системах типа белков, при невысоких концентрациях полиионов, уравнение (XVI. 14) подтверждается и может быть использовано. Для синтетических ионообменных смол и мембран значения $\bar{f}_\pm$ составляют (при $z = 1$) обычно 0,3—0,6, т. е. оказываются значительно меньшими, чем в разбавленных растворах электролитов.

Следует отметить общность выражений (XVI. 14) и (XIV. 15) с условиями равновесия в гетерогенных системах. Так, для равновесия между ДЭС и окружающим раствором по Больцману:

$$c_+ = c \exp(-z\mathcal{F}\psi/RT); \qquad c_- = c \exp(z\mathcal{F}\psi/RT); \qquad c_+c_- = c^2 \qquad \text{(XVI. 16)}$$

Полученный результат вполне понятен, т. к. (XVI. 15) и (XVI. 16) — два следствия общего условия равновесия, выражаемого равенством электрохимических потенциалов.

Рассмотрим в рамках приближения (XVI. 15) картину распределения между *I* и *II* вводимой в подсистему *II* соли MeA в зависимости от концентрации полиона *X*, выражаемой числом диссоциированных групп R^- в единице объема подсистемы *I*. Пусть $z_+ = -z_- = z = 1$.

Введем в чистый растворитель (воду) в подсистеме *II* соль MeA; пусть концентрация соли в начальном состоянии в *II* равна c_0. В подсистеме *I* вначале содержится только полиэлектролит; концентрации полионов R^- и противоионов Me^+ равны *X*.

Таблица XVI.2. **Концентрации ионов в начальном и конечном состояниях в системе полиэлектролит — внешний раствор при $V_I = V_{II} = 1$**

Состояние	Ион	Концентрация, г-ион/л	
		I (дисперсная система)	*II* (внешний раствор)
Исходное	R^-	*X*	0
	Me^+	*X*	c_0
	A^-	0	c_0
Равновесное	R^-	*X*	0
	Me^+	$X + n$	$c_0 - n$
	A^-	*n*	$c_0 - n$

Равновесное состояние при сохранении электронейтральности в *I* и *II* наступает за счет перехода *n* моль MeA из *II* в *I*. Изменения концентраций Me^+ и A^- в *I* и *II* в этом процессе показаны в табл. XVI. 2.

Подставляя равновесные значения в (XVI. 15), получим: $(X + n)n = (c_0 - n)^2$. Возводя в квадрат, раскрывая скобки и решая относительно *n*, находим:

$$n = c_0^2/(X + 2c_0) \qquad \text{(XVI. 17)}$$

Из (XVI. 17) (при $V_I = V_{II}$) следует, что электролит не распределяется поровну между равными объемами V_I и V_{II}; коэффициент распределения зависит от соотношения параметров *X* и c_0.

Так, если $c_0 \gg X$, то из (XVI. 17) следует, что $n \approx c_0/2$, т. е. только при малых концентрациях полиона и больших — электролита достигается равномерное его распределение между *I* и *II*. Если же $c_0 \ll X$, то $n = 0$, т. е. электролит не переходит вообще из *II* в *I* *.

Величину *X* обычно определяют методом измерения емкости обмена ионов (см. раздел XI. 2).

Внутри биологических клеток концентрация полиэлектролитов составляет ≈ 10 %. Если одна заряженная группа приходится, в среднем, на 100 единиц молекулярной массы, то $X \approx 1$ г-ион/л. Концентрация среды, окружающей клетки (например, в крови), близка к 0,1 г-ион/л. Подстановка этих значений в (XVI. 17) показывает, что при введении соли в среду лишь очень малая часть этой соли переходит в клетки. Таким образом, условия мембранного равновесия позволяют клеткам удерживать стабильность солевого состава при изменении его в окружающей среде.

* Величину *n* в литературе иногда называют количеством доннановски поглощенного электролита. Следует помнить, при этом, что фактически разделить противоионы на обменные (*X*) и доннановски поглощенные невозможно.

Концентрация противоионов в дисперсной системе *I* превышает на величину *X* концентрацию коионов при равенстве их в окружающей равновесной среде. По данным Конвея *, для некоторых мышечных волокон:

$$\bar{c}_{K+}/c_{K+} \approx c_{Cl-}/\bar{c}_{Cl-} \approx 50 \qquad \text{(XVI. 18)}$$

Эти данные показывают, что концентрации подвижных ионов внутри клетки сильно различаются между собой. Они указывают также на возможность применения уравнения Доннана в его упрощенной форме (XVI. 14) в отдельных случаях для сложных объектов.

Следует отметить, что термодинамическая эквивалентность двух рассмотренных выше моделей не позволяет на основании экспериментальных данных по мембранному равновесию решить весьма важный для биологии вопрос о существовании клеточных мембран. Представляет ли клетка раствор полиэлектролита, отделенный от окружающей среды полупроницаемой мембраной, или же структурированную твердообразную систему, ограниченно набухшую в жидкой среде? Является ли протоплазма золем или студнем? Термодинамический метод не дает ответа на этот вопрос.

Исследования структурно-механических свойств показали, что для протоплазмы, в зависимости от условий, характерны оба эти состояния.

Что же касается мембран, то по современным воззрениям (основанным, главным образом, на электронно-микроскопическом методе и методе дифракции электронов), они существуют, имеют толщину 8—10 нм, в большинстве случаев бимолекулярны и состоят из фосфолипидного и протеинового слоев.

В мембранах существуют «ворóта» для обмена веществ (главным образом, ионов) между клеткой и средой **; они не представляют собой открытых отверстий, но имеют функциональный характер, то пропуская, то задерживая те или иные компоненты, в зависимости от «приказов» нервной и гуморальной систем организма.

Особенности распределения ионов, связанных с мембранным равновесием, влияют на величину осмотического давления в рассмотренных системах.

Существование доннановского равновесия приводит всегда к увеличению $P_н$, по сравнению с тем давлением P_0, которое вызывается одними только полиионами, потому что в нем частично участвуют подвижные противоионы и коионы; они электростатически связаны с полиионами в подсистеме *I* и содержатся в ней в неравном количестве. Поэтому измерения осмотического давления целесообразно проводить при высоких c_0, подавляя тем самым влияние неравномерного распределения ионов.

Наряду с изменениями $\bar{c}$ и $\bar{p}$, весьма важным следствием существования мембранного равновесия является возникновение разности потенциалов между равновесными «фазами» *I* и *II*, так называемого потенциала Доннана.

Причина возникновения этой разности потенциалов заключается в том, что противоионы дисперсной системы диффундируют

---

* *Boyle P. J., Conway E. P.* — J. Physiol., 1941, v. 100, p. 1—12.

** *Бергельсон Л. Д.* Мембраны, молекулы, клетки. М.: Наука, 1982. 180 с.

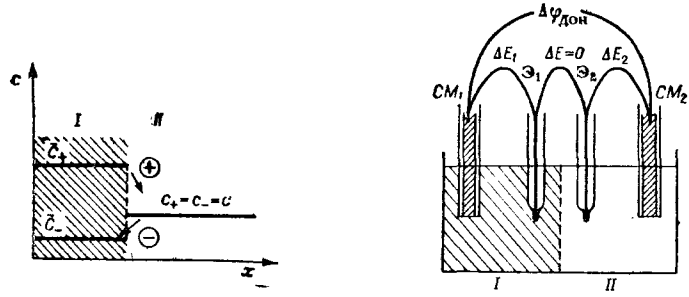


Рис. XVI. 5. Распределение подвижных ионов между полиэлектролитом (*I*) и средой (*II*)

Рис. XVI. 6. Схема, показывающая идентичность э.д.с. цепи Доннана и золь-концентрационного (суспензионного) эффекта.
$Э_1$, $Э_2$ — обратимые электроды; CM_1, CM_2 — солевые мостики.

вдоль grad c_+ из *I* и *II* (рис. XVI. 5), анионы — также вдоль grad c_- из подсистемы *II* в *I*. Оба процесса приводят к тому, что в подсистеме *II* образуется положительный свободный заряд, в *I* — отрицательный, и между *I* и *II* возникает разность потенциалов, обусловленная этими зарядами. Увеличение $\Delta\psi$ тормозит рассмотренные процессы и стимулирует процессы переноса ионов в обратных направлениях до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное значение $\Delta\psi_{Дон}$, характеризуемое равенством прямого ($I \rightarrow II$) и обратного ($II \rightarrow I$) потоков для каждого вида ионов.

Количественное выражение для $\Delta\psi_{Дон}$ получается сразу же из условия равновесия (XVI. 11) для любого вида ионов:

$$\Delta\psi_{Дон} = \bar{\psi} - \psi = \frac{1}{z_i\mathcal{F}}(\mu_i - \bar{\mu}_i) = \frac{RT}{z_i\mathcal{F}} \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} \qquad \text{(XVI. 19)}$$

Ионы H^+ и OH^-, находящиеся всегда в водных растворах, также распределяются неравномерно, в соответствии с (XVI. 19).

В случае бинарного 1 — 1-зарядного электролита ($z_+ = -z_- = z = 1$) согласно (XVI. 12), имеем:

$$\Delta\psi_{Дон} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_+}{\bar{a}_+} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\bar{a}_-}{a_-} \qquad \text{(XVI. 20)}$$

Для рассматриваемых отрицательно заряженных полиионов ($\bar{a}_+ > a_+$, $\bar{a}_- < a_-$) из (XVI. 20) следует, что $\Delta\psi_{Дон} < 0$. Это означает, что подсистема *I* заряжена отрицательно, в соответствии с качественными представлениями, изложенными выше.

Потенциал Доннана является важнейшей характеристикой системы полиэлектролит — раствор и играет большую роль во многих явлениях, в частности биологических, будучи одним из основных источников биопотенциалов.

К сожалению, строгое определение величины потенциала Доннана сопряжено с трудностями принципиального и методического характера. Как известно, точное измерение абсолютных величин каких бы то ни было межфазных скачков потенциала принципиально невозможно [13, с. 181], потому что необходимая для этого

измерения работа переноса заряда из одной фазы в другую зависит от материальной природы носителя заряда. Нельзя совершить электрическую работу отдельно от химической, иначе говоря, разделить компоненты $\Delta\mu$ и $z\mathcal{F}\Delta\varphi$ в выражении для $\Delta\bar{\mu}$*. Это проявляется в неопределенности величин активностей отдельных ионов, функцией которых, согласно (XVI. 19), является $\Delta\psi_{\text{Дон}}$.

Измерение $\Delta\psi_{\text{Дон}}$ при помощи электродов, обратимых по отношению к ионам, находящимся в доннановском равновесии, например, посредством двух водородных электродов ($Э_1$ и $Э_2$, рис. XVI. 6) невозможно по той причине, что разность потенциалов между ними отсутствует. Действительно, такая система находится в термодинамическом равновесии, и получение от нее электрической работы противоречило бы второму началу термодинамики.

Механизм этого явления можно представить таким образом, что равновесные потенциалы электродов $Э_1$ и $Э_2$ — суть функции $\bar{a}_i$ и a_i; иначе говоря, рассматриваемая ячейка оказывается концентрационным элементом, э. д. с. которого равна:

$$E_c = \frac{RT}{z_i\mathcal{F}} \ln \frac{\bar{a}_i}{a_i} \qquad \text{(XVI. 21)}$$

Таким образом, скачок потенциала $\Delta E_{1,2}$ между $Э_1$ и $Э_2$ равен сумме $\Delta\psi_{\text{Дон}}$ и E_c, направленных противоположно.

Из (XVI. 19) и (XVI. 21) следует:

$$\Delta E_{1,2} = \Delta\psi_{\text{Дон}} + E_c = 0 \qquad \text{(XVI. 22)}$$

Следовательно, для измерения $\Delta\psi_{\text{Дон}}$ можно применять только электроды, не реагирующие на активность ионов (не являющиеся обратимыми по отношению к ним), а измеряющие лишь $\Delta\psi$, например, каломельные электроды, соединенные солевыми мостиками с исследуемой системой.

Однако в этом случае диффузия электролита из мостиков в раствор приводит к возникновению диффузных потенциалов на границах. При высокой концентрации KCl в мостике величина потенциала на границе с раствором (в *II*) практически равна нулю, но на границе с дисперсией (подсистемой *I*) может отличаться от нулевого значения, поскольку здесь также возникает перераспределение ионов. Оно приводит к появлению граничного потенциала диффузионного типа, но в неравновесных и нестационарных условиях.

Таким образом, $\Delta\psi_{\text{Дон}}$ практически измеряют посредством двух каломельных электродов, соединенных с ячейками солевыми мостиками $СМ_1$ и $СМ_2$ (рис. XVI. 6) с точностью до этого граничного потенциала, величина которого остается хотя и малой, но не пренебрежимо малой **.

Понятие потенциала Доннана соответствует *гомогенной* трактовке, в которой потенциалу приписывают одно постоянное значение в любой точке подсистемы *I* (фазы «полиэлектролита»). В *гетерогенной* трактовке потенциал является функцией координат в каждой точке дисперсионной среды в области ДЭС (в окрестности частицы или вблизи фиксированных зарядов) и можно говорить лишь о некоторой среднестатистической величине ψ; представление о «фазовом» потенциале

---

* Можно определить $\Delta\mu_i$ и его изменения в зависимости от состава фаз, а также оценить изменения $\Delta\varphi$ в функции от состава. Для многих целей вполне достаточно этих данных.

** Фактически измеряемая в такой цепи э. д. с. может быть названа «э. д. с. цепи Доннана».

(Доннана) становится в этой трактовке нецелесообразным и э. д. с. цепи $CM_1 - CM_2$ рассматривается на основе различия диффузионных потоков электролита из солевых мостиков в подсистемы *I* и *II*. Диффузия ионов в жидкость, находящуюся в поле ДЭС, в *I* приводит к возникновению в растворе отрицательного потенциала *, отвечающего некой усредненной величине поля ДЭС (*эффект Лузье*, см. [15, с. 258]).

Оба способа трактовки приводят, конечно, к идентичным результатам.

Практическое значение разностей потенциалов, возникающих в системах рассмотренного типа, можно иллюстрировать на примере так называемого золь-концентрационного или суспензионного эффекта, играющего исключительно важную роль при измерении pH золей и суспензий. В результате многих исследований было установлено, что значение pH дисперсной системы, измеренное потенциометрически, отличается от значения pH равновесного с ней раствора. Для случая отрицательно заряженного золя, геля или суспензии $pH_I < pH_{II}$ (для положительного, наоборот, $pH_I > pH_{II}$). Таким образом, если противоионами являются ионы водорода (или другие катионы), то дисперсная система оказывается «кислее» равновесного с ней раствора ($\bar{a}_{H^+} > a_{H^+}$).

Для измерения обычно применяют ячейку, включающую солевые мостики каломельных электродов и стеклянные (или водородные) электроды, т. е. $Э_1 + CM_1$ в *I* и $Э_2 + CM_2$ в *II*. Величина эффекта определяется как $|\Delta E_1| - |\Delta E_2|$**. Из схемы (рис. XVI.6) видно, что она в точности равна $\Delta\psi_{Дон} = \Delta E_1| + |\Delta E_{1,2}| - |\Delta E_2|$, поскольку $\Delta E_{1,2} = 0$.

Итак, величины золь-концентрационного (суспензионного) эффекта и потенциала Доннана оказываются пратически идентичными.

Мы остановились на рассмотрении этого эффекта столь подробно, потому, что измерение pH дисперсных систем чрезвычайно распространено в почвоведении, биологии, грунтоведении, в различных отраслях промышленности.

Из сказанного следует, что измерения pH следует проводить *непосредственно в дисперсной системе*, а не в равновесном с ней растворе электролита. Величина ΔpH в различных системах и их зависимость от ряда параметров подробно исследована Чернобережским (ЛГУ)[3]**.

Значение потенциала Доннана не ограничивается золь-концентрационным (суспензионным) эффектом. Для биологии весьма важно, что он является (наряду с потенциалами течения и окислительно-восстановительными потенциалами) одним из источников биопотенциалов.

---

* При отрицательном заряде частиц.

** Или как $\Delta pH = pH_I - pH_{II} = (\Delta E_1 - \Delta E_2)z\mathscr{F}/RT$, где $\Delta E = E - E_э$.

*3 *Чернобережский Ю. М., Омарова К. И.* — Вестн. ЛГУ, 1972, № 4, с. 106—111.

Так, измерения «потенциалов покоя» на мышечных волокнах (посредством «вживления» в эти волокна электродов) показали значения 70—95 мВ. Потенциал Доннана, вычисленный путем подстановки (XVI.17) в (XVI.19), дает $\Delta\psi_{Дон} = RT/F \ln 50 = 95$ мВ.

Другой источник биопотенциалов, действующий в отличие от $\psi_{Дон}$, в неравновесных условиях — мембранный потенциал $\Delta\psi_м$ — разность потенциалов между двумя растворами электролитов различной концентрации, разделенными мембраной из полиэлектролита (например, ионита). Теория показывает, что $\Delta\psi_м$ равен алгебраической сумме трех скачков потенциала: диффузионного в мембране и двух $\Delta\psi_{Дон}$ на ее границах с растворами, и связан с изменением чисел переноса ионов в мембране.

Мембранное равновесие и его следствия — явления наиболее существенные для полиэлектролитов. Многие другие явления, характерные для полиэлектролитов, и представляющие научно-практический интерес интенсивно изучаются в настоящее время.

XVI.5. АДСОРБЦИЯ ВМС

Большое число исследований посвящено адсорбции полимерных молекул на твердых поверхностях дисперсных поглотителей. Это связано в первую очередь с запросами практики: строительство очистных сооружений; использование адсорбции полимеров для пластифицирования суспензий окислов и силикатов в производстве композиционных материалов; повышение агрегативной устойчивости дисперсных частиц посредством «защитного действия» (см. раздел XIII.6), что особенно важно для неводных сред (раздел XII.3, электрофорез) и других целей. Исследования показали, что адсорбция ВМС в основном описывается уравнением Лэнгмюра (VI.25) и законом действия масс; поскольку одна молекула полимера вытесняет с поверхности n молекул растворителя, уравнение приобретает форму:

$$\frac{\theta}{n(1-\theta)^n} = Kc \qquad (XVI.23)$$

Несмотря на то, что адсорбция значительно возрастает с увеличением c, толщина адсорбированной пленки* почти не увеличивается [7]. Это свидетельствует о том, что по мере адсорбции пленка, по-видимому, сжимается и сегменты цепей (рис. XVI.7) приближаются к поверхности.

Особенность адсорбции ВМС — медленность достижения равновесия; обычно уровень адсорбции растет в течение многих дней и месяцев и сопровождается гистерезисом, связанным с трудностями десорбции полимера. Другая особенность — частое увеличение адсорбции с ростом T, обусловленное, по-видимому, в отличие от хемосорбции энтропийными факторами.

* Толщину оценивают гидродинамически по изменению вязкости после адсорбции (изменение эффективного радиуса пор или радиуса частицы) или же эллипсометрически.

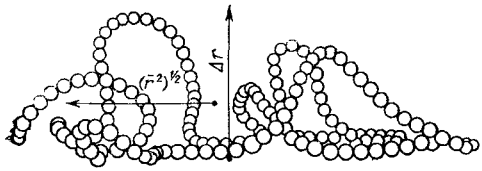


Рис. XVI. 7. Гипотетическая конформация адсорбированной линейной макромолекулы.

Весьма важное направление в проблеме изучения адсорбции полимеров — это исследование взаимодействия белков и гуминовых кислот с глинистыми минералами, коллоидно-химические свойства которых подробно изучены школой Овчаренко *. Эти адсорбенты используются для очистки сточных вод заводов пищевой промышленности, ввиду их дешевизны и большой поглощающей способности.

Так, сыроваренные заводы США сбрасывают в водоемы количество протеинов, эквивалентное неочищенным стокам города с населением 48 млн. человек. Разработка технологии адсорбции белков на природных сорбентах (высокодисперсные бентонитовые глины, ил и др.) позволяет после обезвоживания (см. раздел XII. 3) получать материалы, содержащие до 70 % (масс.) белка, являющиеся весьма эффективными добавками в рацион домашних животных и птиц **.

Адсорбция полимеров на глинистых минералах возрастает с увеличением M, но при больших M ($\sim 10^5$) начинает резко падать, как это происходит и с молекулами ПАВ (обращение правила Траубе), что связано главным образом со стерическими препятствиями. Действительно, молекулы полимеров с малым M ($<10^4$) внедряются в алюмосиликатную матрицу высокодисперсных глин, образующую «пакеты» частиц и пронизанную тончайшими порами (≈ 1 нм для слоистых силикатов); молекулы больших размеров адсорбируются лишь в «межпакетных» промежутках, еще более крупные — только на внешней поверхности частиц.

Адсорбция водорастворимых полимеров способствует повышению дисперсности почв и улучшению ее структуры. Весьма важные работы, имеющие большое народно-хозяйственное значение для увеличения плодородности почв, проводятся в этом направлении школой Ахмедова [3]*.

Сложность исследования этих важных для теории и практики явлений определяется тем, что они представляют собой коллоидно-химический «дубль»: взаимодействие свободнодисперсной высокомолекулярной системы со связнодисперсной, также высокомолекулярной, в частности, с полиэлектролитом.

Глава XVII

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ

Поверхностно-активные вещества рассматривались на протяжении всего курса в явлениях: понижения σ на границах раздела фаз; флотации; образования поверхностных пленок и ориентированных слоев; адсорбции из растворов; изменения поверхностного заряда; защитного действия; стабилизации эмульсий и пен и др. Поэтому данный раздел носит в известном смысле обобщающий характер.

---

* *Овчаренко Ф. Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: Изд-во АН СССР, 1960. 212 с.

** *Тарасевич Ю. И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова Думка, 1981, с. 126—143.

[3]* *Ахмедов К. С. и др.* — В кн.: Тр. VIII Междунар. конгр. по ПАВ. М.: Наука, 1978. Т. 3, с. 955.

XVII. 1. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ

Дифильность молекул ПАВ, т. е. наличие у них полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частей — характерная особенность их строения, придающая этим молекулам особые свойства. Дифильность была удачно охарактеризована Гартли (одним из первых исследователей мицеллярных растворов), как «раздвоение личности». Именно дифильностью молекул ПАВ обусловлена их тенденция собираться на границе раздела фаз, погружая гидрофильную часть в воду и изолируя от воды гидрофобную. Эта тенденция определяет их поверхностную активность (см. раздел VI.4), т. е. способность адсорбироваться на границе раздела вода — воздух (рис. XVII.1, *а*) или вода — масло (рис. XVII.1, *б*), смачивать поверхность гидрофобных тел (рис. XVII.1, *г*), образовывать структуры типа мыльных пленок (XVII.1, *в*) или липидных мембран (рис. XVII.1, *д*).

С увеличением асимметрии молекул (ростом длины гидрофобной цепи) их поверхностная активность возрастает (*правило Траубе*), и, соответственно, усиливается их особенное поведение в растворе, отличное от простых солей. Наиболее заметно это проявляется для таких длинноцепочечных ПАВ (с числом атомов углерода в цепи $n_C = 10—20$), для которых характерен оптимальный баланс гидрофильных и гидрофобных свойств. Эти вещества, имеющие большое практическое применение (в качестве, например, флотореагентов, стабилизаторов, моющих средств), обладают в растворах особыми свойствами, представляющими значительный интерес [30—32]; поэтому рассмотрим свойства их растворов подробнее.

При малых концентрациях эти ПАВ образуют истинные растворы, диспергируясь до отдельных молекул (или ионов). Однако с ростом концентрации двойственность свойств молекул таких дифильных веществ приводит к самоассоциации их в растворе, результатом чего является образование так называемых м и ц е л л.

Термин мицелла в этом смысле был впервые введен Мак-Беном (1913 г.). Согласно современным представлениям*, мицеллами называют агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов ПАВ, образующиеся самопроизвольно в их растворах при определенной концентрации, зависящей от природы полярной группы и особенно от длины цепи молекулы. Мицеллы характеризуют ч и с л о м а г р е г а ц и и (числом молекул в мицелле) и м и ц е л л я р н о й м а с с о й (суммой молекулярных масс молекул, образующих мицеллу). Образование мицелл происходит при кооперативном связывании между собой мономеров при концентрациях, превышающих довольно узкую область, называемую к р и т и ч е с к о й к о н ц е н т р а ц и е й м и ц е л л о о б р а з о в а н и я (ККМ**). ККМ — это концентрация ПАВ, при которой в его

* Определения понятий «мицелла» и ККМ рекомендованы Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) [32].

** В зарубежной литературе CMC (critical micellization concentration).

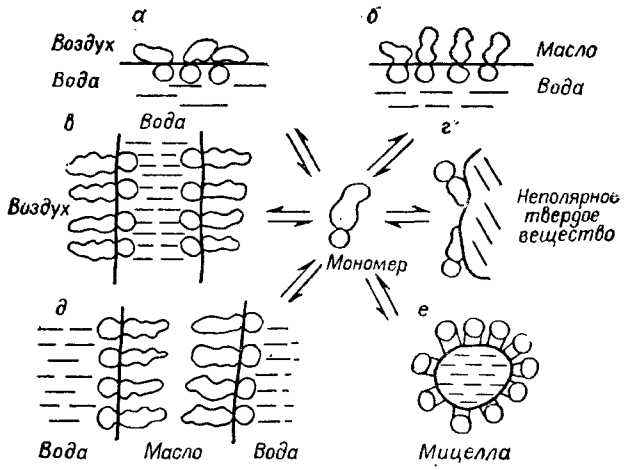


Рис. XVII. 1. Иллюстрации поверхностной активности дифильных веществ и их способности к мицеллообразованию;

а — поверхность раздела воздух — вода; *б* — поверхность раздела масло — вода; *в* — пленки мыла (образование организованных структур); *г* — адсорбция на неполярных поверхностях; *д* — образование бислоя (модель мембраны); *е* — мицеллообразование.

растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств растворов *.

Этот резкий переход в области ККМ для систем с гибкими цепями обусловлен кооперативностью процесса самоассоциации, которая делает агрегаты, содержащие много мономеров, значительно более устойчивыми, чем мелкие частицы **. ККМ — одна из наиболее легко определяемых на опыте и полезных количественных характеристик растворов ПАВ с гибкими цепями.

Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ (рис. XVII.2) в области ККМ.

Так, кривые зависимости эквивалентной электропроводности $\lambda = c\kappa$ (рис. XVII.2, кривая *1*) при малых c не отличаются от типичных кривых для сильных электролитов. Однако при некотором критическом значении (ККМ), отвечающем излому кривой, значение λ резко падает.

Аналогично, на кривых $\sigma - \lg C$ (кривая *2*) наблюдается в области ККМ выход на горизонтальный участок. Физический смысл этого плато представлялся вначале неясным, ибо согласно уравнению Гиббса (IV.8), $d\sigma = -\Gamma_i RTd \ln c_i$, величина адсорбции Γ_i после роста на участке *I* и достижения предельного значения Γ_∞

---

* Определение ККМ приведено в соответствии со Словарем по ПАВ, подготовленным комиссией по терминологии Национального комитета СССР по ПАВ.

** Образование предмицеллярных ассоциатов, предшествующее мицеллообразованию, исследовано в работах В. В. Кротова (ЛГУ).

на участке *II* принимает, казалось бы, нулевое значение ($d\sigma/d\ln c_i = 0$) на участке *III*.

При этой характерной концентрации происходят такие же резкие, похожие на фазовые переходы, изменения других свойств, и, в частности, моющей способности (кривая *3*), осмотического давления (кривая *4*), увеличение светорассеяния, изменения показателя преломления и др.

Поскольку мицеллы обычно не обладают поверхностной активностью, то приближенно можно рассматривать ККМ, как равновесную концентрацию, при которой «...кончается химия поверхностных явлений и начинается коллоидная химия» [32], т. е. химия дисперсных систем.

Термодинамической движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия: углеводородная часть дифильной молекулы выталкивается из водной среды, чтобы избежать, насколько возможно, контакта цепи с водой. В результате образуются мицеллы, внутренняя часть которых, так называемое ядро, состоит из жидкого углеводорода (объединившихся плотно упакованных углеводородных цепей), а внешняя, обращенная к водному раствору — из полярных групп.

Мицеллообразование — самопроизвольный процесс, т. е. изменение потенциала Гиббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Однако основной вклад в величину ΔG вносит не изменение энтальпии, незначительное по величине, а изменение энтропии $T\Delta S$. Действительно, удаление из воды в мицеллы углеводородных «цепей» дифильных молекул разупорядочивает структуру воды, в результате чего энтропия системы увеличивается ($\Delta S > 0$).

Механизм мицеллообразования может быть объяснен следующим образом. С ростом c увеличивается химический потенциал $\mu_{ПАВ}$, выражающий тенденцию выхода компонента из раствора. При малых c ионы ПАВ выходят в поверхностный слой на границе раздела ПАВ с другой фазой, уменьшая тем самым свободную энергию системы.

Вскоре, однако, поверхностный слой становится насыщенным. Тогда, с дальнейшим ростом c, система выводит гидрофобные цепи из воды в жидкую «псевдофазу» — в мицеллу —, отделяя ее от воды гидрофильной оболочкой полярных групп. Это своеобразное явление, называемое часто «самоадсорбцией», приводит к выигрышу энергии 1,08 kT (~2600 Дж) на каждую

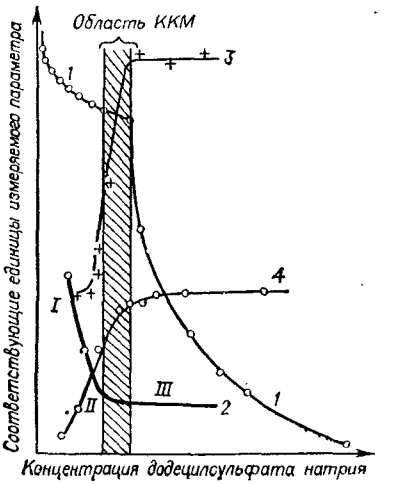


Рис. XVII. 2. Свойства растворов коллоидного электролита (додецилсульфата натрия):

1 — эквивалентная электропроводимость; *2* — поверхностное натяжение; *3* — моющая способность; *4* — осмотическое давление.

CH_2-группу, которая близка к работе адсорбции на границе вода — воздух, равной ~ 3000 Дж (см. раздел VI.6).

Таким образом, выше ККМ истинный раствор ПАВ переходит в ультрамикрогетерогенную коллоидную систему (золь). При этом с ростом $c >$ ККМ концентрация мономера ($c_м$) остается практически постоянной $\sigma \approx$ const при увеличении числа мицелл в растворе. Процесс мицеллообразования обратим: разбавление раствора до $c <$ ККМ переводит раствор из коллоидного в истинный.

Глубокая общность мицеллообразования с такими «ориентационными» явлениями, как образование пленок на поверхности воды и свободных пленок (пены), молекулярная адсорбция из растворов, эмульгирование, заключается в том, что тенденция к уменьшению термодинамического потенциала приводит к определенной ориентации, уменьшающей разность полярностей. Образование мицелл уменьшает значение G благодаря объединению олеофильных групп в неполярную «каплю» масла, которая покрыта оболочкой из гидрофильных групп, подобно защищенной эмульсии (см. раздел XV.1) или глобуле полиэлектролита (см. раздел VII.4).

Чем длиннее цепь, тем большим окажется выигрыш энергии (за счет выведения радикалов из воды и когезии их в мицелле) и тем меньшая концентрация ПАВ необходима для образования мицелл. Таким образом, ККМ уменьшается с ростом длины цепи (n_C). Это качественное заключение будет рассмотрено далее в количественной форме.

При подсчете энергетического баланса для ионогенных ПАВ, называемых коллоидными электролитами, нужно учитывать также затрату электрической работы заряжения ($z\mathcal{F}\psi$) в процессе создания заряда мицеллы (сближения одноименно заряженных ионов на ее поверхности). Очевидно, что для неионогенных ПАВ при одинаковом n_C ККМ должна быть ниже, поскольку затрата электрической работы для них значительно снижена. Это, действительно, подтверждается на опыте.

Таким образом, при ККМ и выше в растворе существует термодинамическое равновесие между молекулами (ионами) ПАВ и мицеллами, в известной степени аналогичное образованию новой конденсированной фазы. Числа агрегации мицелл (определяемые числом молекул в мицелле) не настолько велики (30—100 для большинства мицелл), чтобы рассматривать мицеллы как фазы, но достаточны для того, чтобы считать совокупность мицелл «псевдофазой». Поэтому в современной термодинамической интерпретации свойств этих систем с успехом используют гомогенную трактовку (равновесие молекулы $\rightleftarrows$ ассоциат, определяемое константами равновесия, через которые выражаются такие важные параметры системы, как ККМ, размер мицелл и их распределение по размерам), и гетерогенную, основанную на фазовом равновесии, определяемом равенством значений $\bar{\mu}_i$ в двух сосуществующих фазах.

Значения ККМ лежат для большинства ионогенных ПАВ в области 0,1—20 ммоль/л, изменяясь в зависимости от длины цепи, концентрации противоионов, добавок индифферентных электролитов и других факторов. Современная теория мицеллообразования (гетерогенный подход) позволяет установить закономерности изменения ККМ в зависимости от указанных параметров. Рассмотрим элементы этой теории на примере однозарядного иона.

В состоянии равновесия при ККМ уменьшение химического потенциала органического иона при переходе из растворенного состояния в мицеллу должно равняться электрической работе $K_g\mathcal{F}\psi_1$ (на г-ион) введения заряда в поверхность мицеллы

$$\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{m} = K_g\mathcal{F}\,|\,\psi_1\,| \qquad \text{(XVII. 1)}$$

где α и m — псевдофазы раствора и мицеллы; K_g — коэффициент связывания.

Если в качестве стандартного состояния принять состояние чистого вещества (мицеллу), то $a_i^m = 1$. Тогда:

$$\mu_i^{\circ\,\alpha} + RT\ln c_{\text{ККМ}} = \mu_i^{\circ\,m} + K_g\mathcal{F}\,|\,\psi_1\,| \qquad \text{(XVII. 2)}$$

Значения $|\psi_1|$ для мицелл обычно соответствуют условию $\mathcal{F}|\psi_1| \gg 2RT$. В этом случае, применяя теорию ДЭС [см. уравнение (XII. 23)], получим:

$$\mathcal{F}\,|\,\psi_1\,| = a - RT\ln c_i \qquad \text{(XVII. 3)}$$

Разность стандартных химических потенциалов представляет собой работу адсорбции и, согласно (VI. 32), равна:

$$\mu_i^{\circ\,\alpha} - \mu_i^{\circ\,m} = c + bn_{\text{C}} \qquad \text{(XVII. 4)}$$

где n_{C} — длина цепи (выраженная числом атомов С); $b = 2600$ Дж/моль CH_2.

Подставляя (XVII. 3) и (XVII. 4) в (XVII. 2) и объединяя постоянные (при $T = \text{const}$), находим:

$$\ln c_{\text{ККМ}} = A' - B'n_{\text{C}} - K_g\ln c_i \qquad \text{(XVII. 5)}$$

Рассмотрим два частных случая.

I. Индифферентный электролит отсутствует:
$c_i = c_{\text{ККМ}}$; подставляя в (XVII. 5) и переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$\lg c_{\text{ККМ}} = A - Bn_{\text{C}} \qquad \text{(XVII. 6)}$$

Это уравнение выражает зависимость ККМ от длины цепи; оно согласуется с качественным выводом о понижении ККМ с ростом n_{C}.

II. В присутствии индифферентного электролита при $n_{\text{C}} = \text{const}$ находим:

$$\lg c_{\text{ККМ}} = A'' - K_g\lg c_i \qquad \text{(XVII. 7)}$$

ККМ уменьшается с увеличением концентрации индифферентного электролита c_i, поскольку при этом уменьшаются $|\psi_1|$ и электрическая работа, необходимая для образования мицеллы.

Более детальное рассмотрение вопроса на основе статистической механики позволяет оценить значения констант A, B и A''.

Теория хорошо согласуется с опытом. Экспериментальные значения констант, найденные по измерениям ККМ различными методами, основанными на нахождении перегибов кривых (поверхностное натяжение, электропроводность, светорассеяние и других), приведены в табл. XVII. 1.

Таблица XVII.1. **Значения констант уравнений (XVII.6) и (XVII.8) для различных гомологических рядов ПАВ**

Соединение	Температура	Состав среды	Константы			
			A	*B*	*D*	*E*
Алкилбетаины	25	H_2O	2,85	0,47	2,28	0,20
Na-Алкилсульфаты	25	H_2O	1,47	0,29	2,71	0,14
Na-Алкилсульфонаты	25	H_2O	1,40	0,28	2,99	0,10
Алкилтриметиламмонийбромиды	25	H_2O	1,81	0,30	3,02	0,10
	30	H_2O	2,02	0,32	2,94	0,10
		0,0125M KBr	2,50	0,37	2,89	0,12
		0,025M KBr	2,58	0,38	2,93	0,12
Четвертичные пиридинийбромиды	30	H_2O	1,57	0,28	2,95	0,11

Теория дает также выражение для мицеллярной массы M_m в зависимости от длины цепи:

$$\lg M_m = D + En_C \qquad \text{(XVII.8)}$$

Значения констант D и E, полученные экспериментально, также приведены в табл. XVII. 1 для различных гомологических рядов ПАВ. Эти данные используются для практических оценок ККМ. Деление M_m на молекулярную массу мономера дает число агрегации.

XVII.2. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ

Мицеллы ПАВ в водных растворах

Рассмотрим строение мицелл на примере ионной мицеллы. Согласно современным представлениям, ионная мицелла (рис. XVII. 3) — это компактное, в первом приближении сферическое образование, состоящее из жидкого углеводородного ядра, покрытого слоем полярных (ионогенных) групп *. Представления о сферических мицеллах впервые были введены Гартли.

Жидкое состояние углеводородных цепей отличается, однако, от состояния объемной жидкой фазы, характерного, например для

* В отличие от соединений ПАВ с одной углеводородной цепью, соединения с двумя цепями в области ККМ образуют везикулы в форме бислоя дифильных молекул (плоского или сферического) с углеводородными цепями внутри слоя и полярными «головками» *снаружи, обращенными к воде.*

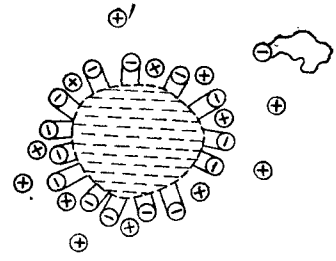


Рис. XVII. 3. Схема ионной мицеллы в водном растворе:
⊖ — поверхностно-активный анион; ⊕ — противоион (катион).

капли эмульсии. Благодаря ориентации полярных групп, вся мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии, подобном конденсированным пленкам (см. раздел VII.3). К структурной упорядоченности углеводородной фазы приводит и капиллярное давление (возникающее из-за кривизны поверхности мицелл), достигающее для мелких сферических мицелл сотен атмосфер. В результате диаметр ядра мицеллы меньше длины двух полностью вытянутых цепочек.

Слой полярных (ионогенных) групп (вместе с контактирующей с каждой из них CH_2-группой) выступает над поверхностью ядра на 0,2—0,5 им и расположеи в водной фазе. В результате говорят о «шероховатости» мицелл. Шероховатость приводит к тому, что противоионы, попавшие в зазоры между соседними заряженными группами мицеллы, связываются с ними более прочно, чем остальные ионы диффузного слоя.

Таким образом, внутренняя обкладка ДЭС ионной мицеллы образована ионогенными группами ПАВ, внешняя — «связанными» и свободными, диффузно расположенными противоионами. Это связывание, вполне объясняющее уменьшение λ, можно рассматривать как неполную диссоциацию или образование ионных пар, или как слой Штерна.

В результате эффективный заряд иона в мицелле равен $K_g ze$ (или $K_g z\mathcal{F}$ на г-ион), где K_g — коэффициент связывания, близкий по смыслу коэффициенту активности и равный обычно 0,2—0,6.

Наличие ДЭС на поверхности ионных мицелл обусловливает их электрофоретическую подвижность и электропроводность раствора; связываиие части противоионов дает излом на кривой $\lambda - c$.

Сферические мицеллы образуются в растворе при концентрациях, близких к ККМ. При увеличении концентрации ПАВ мицеллярный раствор проходит ряд равновесных состояний, характеризуемых определенным числом агрегации, размером и формой мицелл.

Так, увеличение концентрации ПАВ приводит к появлению более сложных, цилиндрических и пластинчатых мицелл (мицелл МакБена) и сплошной гелеобразной структуры системы в процессе последовательного перехода через несколько псевдофаз, называемых мезоморфными фазами и различающихся своей структурой.

Термодинамическое описание мицеллярных систем содержится в ряде работ отечественных и зарубежных ученых [12, 30—32]. Русанов *, рассматривая сово-

* *Русанов А. И.* — Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 5, с. 890—911.

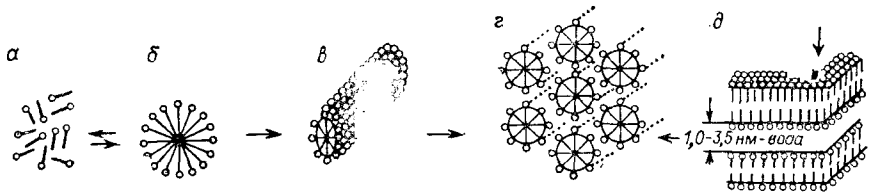


Рис. XVII. 4. Образование структур в растворе ПАВ:
а — мономеры; *б* — сферическая мицелла; *в* — цилиндрическая мицелла (случайно ориентированная); *г* — гексагональная упаковка цилиндрическнх мицелл; *д* — пластинчатая мицелла.

купность мицелл как ансамбль малых систем, установил связь между распределением мицелл по размерам, величиной их поверхностного натяжения и ККМ. Расчеты, проведенные с использованием полученных уравнений для мицелл водных растворов калиевых солей карбоновых кислот показали, что σ мицелл (включая и предмицеллярные агрегаты) уменьшается с увеличением их размера (с ростом n_C). Применение принципа Гиббса — Кюри к анализу полиморфных модификаций привело к соотношениям, определяющим области существования мицелл различной формы.

Исследования, проведенные с использованием методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, позволяют высказать следующие представления о структурах мезофорных фаз.

С увеличением концентрации ПАВ возрастает число сферических мицелл в изотропном молекулярно-мицеллярном растворе (рис. XVII. 4, *б*). Далее, сферические мицеллы объединяются в палочкообразные, подобные столбикам из монет (рис. XVII. 4, *в*). Вязкость системы резко возрастает. Эти вытянутые мицеллы организуются далее в двумерно-гексагональную сплошную структуру во всем объеме раствора, образуя «среднюю» (middle) мезоморфную фазу (рис. XVII. 4, *г*). С дальнейшим ростом *с* система переходит в пластинчатую или ламеллярную (lamellar, neat) мезоморфную фазу [7]. Сплошная структура в этой фазе образована параллельной упаковкой протяженных гибких бимолекулярных слоев с прослойками воды, утончающимися по мере увеличения содержания ПАВ. Предполагается, что эта структура подобна структуре тонких пленок.

Действительно, зависимости энергии активации электропроводности имеют совершенно одинаковый ход для структурированной объемной фазы коллоидного электролита и свободных тонких (черных) пленок*. В обоих случаях фазовый переход сопровождается резким увеличением E_a, связанным с исчезновением «свободного» раствора.

Рассмотренные мезоморфные фазы представляют собой высоковязкие оптически анизотропные системы, называемые часто жидкими кристаллами**. Исследование их свойств имеет большое практическое и научное (биологические структуры) значение.

---

* *Сидорова М. П., Недялков М., Платиканов Д.* — Colloid and Polymer Sci., 1979, v. 254, p. 45.

** Термодинамическое описание жидкокристаллических систем развивается в работах А. Г. Морачевского и его сотрудников (ЛГУ).

Мицеллообразование в неводных средах

По сравнению с водными растворами лиофобные взаимодействия ПАВ в неводных средах выражены значительно слабее. В неполярных органических растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью ε полярные группы дифильных молекул становятся лиофобными, в результате формируются ассоциаты, в которых ядро образовано полярными группами, а углеводородные цепи молекул находятся в неводной среде. Такие агрегаты называют «обратными мицеллами».

Вследствие низкого значения ε неполярных растворителей ионогенные ПАВ в них практически не диссоциируют. За образование полярного ядра ответственны силы диполь-дипольного взаимодействия между ионными парами, а также возможные водородные связи. Наличие следов воды, связывающей полярные группы, также способствует мицеллообразованию в неводных средах.

Теория агрегации и модели в неводных средах строятся по аналогии с водным раствором и основываются на представлении о равновесии мономер — мицелла и величине ККМ. Однако анализ экспериментальных результатов, накопленный в последнее время, показал, что процесс ассоциации молекул ПАВ в неполярных средах имеет ряд особенностей, отличающий его от ассоциации в водной среде. Это — присутствие агрегатов при низкой концентрации ПАВ в растворе (10^{-6} — 10^{-7} M) и непрерывность процесса агрегирования (стабильность агрегатов с малым числом мономерных единиц). Поэтому существование единственной концентрации, при которой образуются мицеллы, ставится под сомнение, что лишает смысла определения ККМ в таких системах *.

XVII.3. СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИЦЕЛЛ

В настоящее время ПАВ приобретают огромное значение во всех отраслях народного хозяйства. Эти применения основаны на различных уникальных свойствах этих соединений.

Свойством мицеллярных растворов, непосредственно вытекающим из строения мицелл ПАВ, является солюбилизация, т. е. внедрение мало- или практически нерастворимых в данном растворителе веществ в мицеллы, что приводит к резкому увеличению растворимости этих веществ в мицеллярных растворах. Например, бензол, гептан, керосин, минеральные масла и некоторые другие «псевдорастворяются» в водных растворах ПАВ при $c > ККМ$. На введении маслорастворимых красителей внутрь мицелл основан один из методов определения ККМ длинноцепочечных ПАВ (метод *солюбилизации красителя*). При этом, в зависимости от природы солюбилизата (вещества, внедряющегося в мицеллу) возможно его включение либо внутрь мицеллы в масляную фазу (гидрофобный солюбилизат), либо в поверхностный слой мицеллы

* Возможность образования мицелл в неводных средах иногда ставится под сомнение и ввиду энергетических трудностей объединения полярных групп в ядро.

(дифильный солюбилизат, который ориентирует свою углеводородную цепь в масляную фазу). Явление солюбилизации подтвердило представления о жидкой природе углеводородного ядра мицеллы ПАВ в водном растворе. Соответственно, неводные мицеллярные растворы могут связывать значительное количество воды.

В результате солюбилизации неполярных соединений мицеллами углеводородные цепи ядра раздвигаются, что приводит к увеличению размера мицелл. Процесс солюбилизации протекает самопроизвольно, обратимо и определяется заданием температуры и концентрации ПАВ.

Таким образом, солюбилизация является одним из важнейших свойств мицеллярных растворов, определяющих их широкое применение в народном хозяйстве и в быту. Это — эмульсионная полимеризация, изготовление пищевых продуктов, получение фармацевтических препаратов и т. д. в промышленности, это — один из факторов моющего действия ПАВ.

Другое важное свойство ПАВ, обусловливающее их широкое практическое применение, основано на способности ПАВ адсорбироваться на границах раздела фаз. Большой вклад в эту область внесли труды Ребиндера и его школы [12].

При изучении адсорбции ПАВ из растворов весьма важно учитывать динамический характер адсорбции (см. раздел VIII.4). В отличие от обычных молекул и ионов, адсорбционное равновесие на границах раздела достигается медленно даже для наиболее подвижной границы раствор ПАВ — воздух, как показывают работы Маркиной и других [12]. Это связано, по-видимому, с существованием энергетического барьера адсорбции вблизи поверхности раздела *. Прецизионные измерения σ на поверхности растворов ПАВ в зависимости от времени показали, что если для концентраций ПАВ, больших чем ККМ, время установления равновесия сравнительно невелико, то в разбавленных растворах оно составляет 40—50 мин **. Таким образом, величина ККМ является важным критерием кинетики адсорбции коллоидных электролитов на границе раздела.

Особенно важной не только в теоретическом, но и в практическом отношении является адсорбция ПАВ на границе твердое тело — раствор. Она описывается фундаментальным уравнением Гиббса (VI. 8), однако сложность определения входящих в уравнение величин $d\sigma/da$ для границы ТЖ затрудняет практическое использование уравнения. Поэтому процесс сорбции обычно описывают посредством других адсорбционных изотерм (гл. X, XI).

На этом явлении основано применение ПАВ в качестве стабилизаторов и коагулянтов дисперсных систем.

При этом следует отметить, что процесс адсорбции мицеллярных ПАВ на границе полярная твердая поверхность — жидкость имеет особенности, отличающие

---

* Сближающего в этом отношении представления о жидкой и твердой поверхности.

** *Маркина З. Н. и др.* — Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 3, с. 513—519.

его от адсорбции на границе жидкость — газ. (В случае неполярной поверхности в водном растворе адсорбция ПАВ с ориентацией неполярной цепью к поверхности протекает аналогично, адсорбции на границе раздела вода — воздух или вода — масло). Так, для заряженной поверхности в растворе, содержащем поверхностно-активные противоионы, первой стадией адсорбции будет ионный обмен между противононами поверхности и ПАВ (электростатическое взаимодействие твердое тело — ионы ПАВ), в результате чего поверхность покроется слоем ионов ПАВ, ориентированных полярной группой к твердой, неполярной к жидкой фазе. В дальнейшем, с ростом концентрации ПАВ происходит мицеллообразование на поверхности ТЖ (например, бислойных мицелл, где углеводородные цепи будут ориентированы внутрь мицеллы, а полярные головки — в сторону раствора). Такому механизму адсорбции соответствует двухступенчатая изотерма, в которой первое плато соответствует в первом приближении ИЭТ (нейтрализация зарядов поверхностных групп), а второе — ККМ.

Строгое термодинамическое описание двухступенчатой изотермы сорбции ПАВ на твердой поверхности в настоящее время отсутствует.

Добавление ПАВ при концентрациях, соответствующих ИЭТ, вызывает коагуляцию дисперсной системы, в то время как применение ПАВ с $c \approx$ ККМ стабилизирует систему.

Следует отметить, что в тонкопористых сорбентах адсорбция второго слоя ПАВ (т. е. образование поверхностной мицеллы) часто невозможна в силу стерических (или других) препятствий, и тогда заполняется только первый слой.

Все более широкое применение мицелл в качестве модельных систем связано с их термодинамической устойчивостью, простотой структуры, а также сходством поверхности раздела мицелла — раствор с поверхностью монослоев, мембран и адсорбционных слоев. Можно рассматривать мицеллу как монослой, замкнутый на себя. Поэтому мицеллярные системы особенно полезны при постановке и разрешении многих проблем, касающихся структуры микроокружения в системах с развитой поверхностью раздела. Основное достоинство мицеллярных растворов — относительная легкость применения различных экспериментальных методик, используемых при изучении растворов, но трудно применимых к реальным поверхностям и мембранам.

Следует сказать несколько слов о биологическом значении мицеллообразования. Биологические мембраны — сложные бислои с гидрофобным ядром и гидрофильным окружением. Действительно, биологическая активность и специфичность многих биохимических процессов требует соответствующей структурной организации. Агрегация обеспечивает один из уровней организации молекул, причем эта агрегация обратима.

В последнее время все большее значение приобретает *мицеллярный катализ*, т. е. проведение синтеза в растворе ПАВ выше ККМ. Оказалось, что правильный выбор ПАВ может обеспечить увеличение скорости реакции от пяти- до тысячекратной, по сравнению с реакциями без мицелл. Кинетическая теория и механизмы мицеллярных эффектов в химических реакциях были разработаны в трудах советских* и зарубежных ученых.

---

* *Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский А. К.* — Усп. хим., 1973, т. 42. с. 1729.

Повышение скорости реакции в мицеллярных растворах обусловлено как увеличением концентрации, так и изменением их реакционной способности при переносе из воды (или в общем случае из объемной фазы) в мицеллярную. Сдвиг кажущейся константы диссоциации ионного реагента под действием заряда мицеллы также играет важную роль в кинетических мицеллярных эффектах. Закономерности, полученные для водных растворов ПАВ, могут быть применены и для мицелл ПАВ в неводных средах. Изменением содержания воды в мицелле от нескольких молекул до тысяч можно регулировать скорости реакций, а также изучать реакционную способность молекул воды в микросреде. Так, нейтральный гидролиз пикрилхлорида в гидратированных мицеллах аэрозоля ОТ в октане идет в 10^6 раз эффективнее, чем в воде. Если оба реагента гидрофильны и сосредоточены в мицеллах, то при увеличении содержания воды и размеров мицелл, скорость реакции возрастает.

В основе катализа мицеллами лежат принципы, справедливые при катализе любыми другими катализаторами:

реагент должен концентрироваться на каталитических центрах;

катализатор должен образовывать промежуточное соединение с реагентом;

связь продуктов реакции с каталитическим центром должна быть слабее, чем с реагентом.

Одно из наиболее важных современных применений мицеллярных систем — использование их для *повышения нефтеотдачи скважин*, что стало особенно актуальным в связи с энергетическим кризисом, охватившим весь мир [12, 32] (см. также раздел XII. 3). Процесс извлечения нефти из скважины состоит из трех стадий:

извлечение за счет давления естественных газов, выталкивающих ее из скважины;

вторичное извлечение путем закачивания воды после падения давления газов;

извлечение части оставшейся нефти как результат заливки мицеллярных растворов; последние позволяют уменьшить пограничное натяжение нефть — мицеллярный раствор до 10^{-3} — 10^{-4} дин/см, вязкость — в 10^4 раз, а также изменить заряд на границе раздела и краевой угол, так, чтобы остающееся топливо было иммобилизовано и присоединилось к общей массе жидкости.

Две первые стадии дают $\approx$30 %-ный выход всей имеющейся в резервуаре нефти;

Другой системой, используемой в качестве промывной жидкости для увеличения нефтеотдачи, являются микроэмульсии или более правильно — мицеллярные эмульсии. Эти интересные системы получаются из обычных эмульсий типа М/В или В/М, стабилизированных ПАВ, (например, мылами) при добавлении спиртов со средней длиной цепи (типа C_5 — C_8). При определенной концентрации спирта происходит самопроизвольный переход от мутной макроэмульсии к прозрачной мицеллярной эмульсии.

Образующиеся мицеллярные эмульсии изотропны, оптически прозрачны (размер частиц 10—60 нм) и термодинамически стабильны. Самопроизвольное образование этих систем ($\Delta G < 0$) связывают [12, 32] либо с наличием отрицательного межфазного натяжения (обусловленного высоким давлением в пленке, образованной смесью ПАВ + добавка, на границе раздела масло — вода), либо с вкладами энтропийной составляющей, а также энергии отталкивания ДЭС. В то

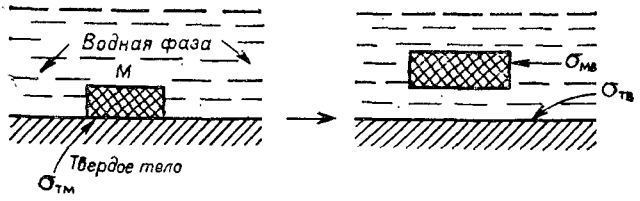


Рис. XVII. 5. Схема *моющего действия* ПАВ.

время как обычные эмульсии — термодинамнчески неустойчивые системы, кинетическая стабильность которых определяется силами отталкивания ДЭС на поверхности глобул и вандерваальсовыми силами притяжения (в соответствии с теорией ДЛФО), термодинамическая устойчивость мицеллярных эмульсий определяется свободной энергией образования двойного слоя, энтропийным эффектом (для $R < 20$ нм) и силами отталкивания ДЭС; вандерваальсовы силы притяжения играют второстепенную роль. Мицеллярные эмульсии можно рассматривать как набухшие мицеллы

Одно из основных применений ПАВ — использование их в качестве моющих средств, называемых детергентами. Моющее действие — это способность растворов моющих веществ удалять прилипшие к поверхности частицы загрязнений и переводить их во взвешенное состояние [7]. Обычные загрязнения — это масляные продукты с частицами пыли, копоти и т. д.

Типичная схема удаления жировой частицы с поверхности представлена на рис. XVII. 5

Изменение свободной энергии Гиббса при отрыве частицы грязи от поверхности, равное: $\Delta G = \sigma_{мв} + \sigma_{тв} - \sigma_{тм}$, для самопроизвольного процесса должно быть отрицательным ($\Delta G \leqslant 0$); отсюда получается *условие моющего действия*:

$$\sigma_{тм} \geqslant \sigma_{мв} + \sigma_{тв}$$

Таким образом основной функцией детергента является максимальное уменьшение $\sigma_{мв}$ и $\sigma_{тв}$ при минимальном изменении $\sigma_{тм}$, что и достигается при использовании дифильных веществ, хорошо адсорбирующихся как на поверхности раздела МВ, так и ТВ. Типичные детергенты — мыла, стиральные порошки. При этом следует учитывать, что само по себе уменьшение σ на границе вода — воздух (проявляющееся, например, в образовании пены) еще не является указанием на то, что данное ПАВ — хороший детергент. Как правило, хорошие детергенты — это анионные ПАВ с длиной цепи $n_C = 10$—18, т. е. коллоидные электролиты, где поверхностно-активные анионы R^- представлены остатком карбоновых кислот (обычные мыла) или алкилсульфатами и алкилсульфонатами (стиральные порошки).

Неионогенные ПАВ типа $RCO(OCH_2CH_2)_mCH_2CH_2OH$, содержащие в своей структуре этоксигруппы с m от нескольких единиц до 100, конкурируют с анионными ПАВ.

Долгое время считалось, что именно процесс мицеллообразования и солюбилизации загрязнений мицеллами ответственен за моющую способность детергента. Однако, как видно из рис. XVII. 2,

моющая способность возрастает с увеличением концентрации детергента вплоть до ККМ, после чего практически не изменяется; это означает, что моющее действие определяется концентрацией мономеров ПАВ. Эффективность детергентов определяется не только способностью отрывать частицы жира от поверхности ткани (за счет изменения σ), но и их способностью удерживать эти частицы во взвешенном состоянии, предотвращая повторное осаждение. Таким образом, важно учитывать и дефлокулирующую способность детергентов, т. е. их способность стабилизировать дисперсную систему получающуюся при удалении грязи («защитное действие» детергентов).

Широкое применение детергентов в технике и в быту и сбрасывание отработанных вод в водоемы создало в последние годы опасность накопления пены в прудах и реках. Поэтому в настоящее время проводится контроль пенообразующей способности детергентов и их способности к биоразложению. Оказалось, что обычные мыла (соли карбоновых кислот) и алкилсульфаты с неразветвленной цепью разлагаются довольно легко и, таким образом, не представляют реальной опасности для окружающей среды, в отличие от арилсульфатов и соединений с разветвленной цепью, которые могут накапливаться в окружающей среде. Катионные ПАВ, широко применяемые для изменения смачивающей способности поверхности (как правило, соли аминов и четвертичных аммониевых оснований), обладают бактерицидным действием.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что *двойственность* природы ПАВ (дифильность и, как следствие, сосуществование молекул и мицелл) является основой того своеобразия свойств, которое определяет существенную, а иногда решающую роль этих веществ во многих рассмотренных коллоидно-химических явлениях.

Глава XVIII

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОХРАНЫ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Одна из основных проблем человечества в настоящее время — защита окружающей нас среды. В текущие годы ей суждено стать главной. Этой проблемой занимаются люди всех специальностей. В настоящей главе не будут, естественно, обсуждаться многие аспекты проблемы, например, ограждение заповедников, вопросы экологического законодательства и др. Ограничение проблемы химическими рамками показывает, что ведущая роль среди химических дисциплин принадлежит коллоидной химии, а именно: проблеме удаления из водной и воздушной сред, с которыми наша жизнь неразрывно связана, различных загрязнений в виде молекул, ионов и коллоидных частиц.

Казалось бы, что предметом коллоидной химии являются лишь последние, но это не так. Почти все способы удаления молекул и ионов основаны на *коллоидно-химических объектах и методах.* Различные поглотители, мембраны, фильтры и т. д. являются дисперсными системами и поверхностные явления в них использованы человечеством для удаления из воздуха и воды всех загрязнений. Водоочистка и очистка атмосферы — типично коллоидные процессы. Вот почему можно говорить о *коллоидно-химических основах охраны среды.*

Ряд вопросов в этой области был достаточно глубоко рассмотрен в различных разделах курса, а именно: адсорбция молекул из газов и растворов на поверхностях различных тел, удаление ионов из растворов при помощи ионного обмена и электродиализа и др. Существует ряд монографий (и популярных изданий), в которых основное внимание уделяется технологии или теоретическому рассмотрению специальных вопросов *, не укладывающихся в рамки учебного пособия. В настоящей главе сделана попытка показать, как рассмотренные нами коллоидно-химические закономерности используются для разработки методов охраны окружающей нас природной среды, а именно: методов водоочистки и удаления аэрозолей из атмосферы.

XVIII. 1. СПОНТАННОЕ И ПРИНУДИТЕЛЬНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ

Общая характеристика методов очистки воды от дисперсных загрязнений следует, естественно, из основных положений устойчивости дисперсных систем (см. раздел XIII. 1). Здесь особенно важными оказываются понятия седиментационной и агрегативной устойчивости.

Нарушение седиментационной устойчивости характерно для грубодисперсных систем. В сточных водах наряду с высокодисперсными загрязнениями содержатся фракции частиц размером более 5—10 мкм. Седиментационная устойчивость этих фракций незначительна, что и используют в случае применения некоторых из механических методов. Применение же их к высокодисперсным фракциям, характеризующимся высокой седиментационной устойчивостью, оказывается неэффективным.

В основе некоторых методов очистки от высокодисперсных фракций загрязнений лежит явление потери *агрегативной* устойчивости в результате объединения частиц под влиянием специально вводимых коагулянтов или флокулянтов. Коагуляция или флокуляция приводят к потере системой *седиментационной* устойчивости, к образованию коагулятов. Поскольку коагуляты накапливаются в водоочистительных устройствах, большое значение приобретают их структурно-механические свойства (см. гл. XIV), как основной фактор, проявляющийся при длительной эксплуатации установок.

Хотя в результате коагуляции или флокуляции седиментационная устойчивость возникающей агрегированной системы оказывается намного ниже, все же она остается достаточно высокой. В осадок агрегаты обычно переводят механическими методами.

При всей полезности и общности понятий седиментационной и агрегативной устойчивости, они не позволяют охватить единым образом все методы разделения фаз суспензий **.

---

* *Лавров И. С.* Электрообработка жидкостей. Л.: Химия, 1976; *Русанов А. И., Левичев С. А., Жаров В. Т.* Поверхностное разделение веществ. Л.: Химия, 1981.

** Под разделением фаз суспензий подразумевают отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды; этот термин характеризуется высокой общностью, в то время как термин «очистка воды от дисперсных загрязнений» в бо́льшей степени характеризует технологический аспект процесса.

Эта примечательная трудность обнаруживается при попытке найти место группе методов, использующих фильтровальные перегородки. Система может характеризоваться высокой седиментационной и агрегативной устойчивостью и тем не менее возможно разделение дисперсной фазы и дисперсионной среды. В результате фильтрования дисперсионная среда оказывается по одну сторону перегородки, а дисперсная фаза формирует осадок по другую сторону перегородки, если только размер частиц не мал по сравнению с порами перегородки.

Коллоидный раствор — пористая перегородка — гидродинамический поток, — система более сложная, чем системы, с которыми обычно имеют дело в коллоидно-химическом эксперименте (например, коллоидный раствор в пробирке). Между тем, понятия агрегативной и седиментационной устойчивости формировались применительно к системам более простым, чем используемые в технологии водоочистки. Поэтому и оказывается, что для некоторых методов разделения суспензии понятия агрегативной и седиментационной устойчивости недостаточны. Это, однако, означает, что в связи с проблемой водоочистки претерпевает изменение сам предмет коллоидной химии, объект ее исследования расширяется. Здесь весьма наглядно проявляется обратная связь, часто возникающая между технологией и фундаментальной наукой.

С позиции коллоидной химии методы разделения суспензий целесообразно разделить на два класса: методы, в которых степень агрегативной устойчивости дисперсий проявляется незначительно, и методы, в которых агрегативная устойчивость имеет первостепенное значение.

При такой классификации методы применения фильтровальной перегородки объединяются с методами, использующими седиментационную неустойчивость дисперсий. Следуя традиции, будем именовать эту группу методов механическими. Если агрегативная и седиментационная устойчивости системы не высоки, можно применять не только механические методы, но и методы, эффективно использующие низкий уровень устойчивости дисперсии, причем без введения дополнительных реагентов. Важнейшие из таких методов — микрофлотация и некоторые разновидности фильтрования (скорые фильтры, контактные осветлители). Эти же методы становятся эффективными и в отношении систем, характеризующихся высокой устойчивостью, если их применять при дополнительной обработке дисперсии коагулянтами. Здесь, однако наиболее специфично применение коагулянтов, так как последующее отделение агрегатов от дисперсионной среды может осуществиться различными методами: механическими, флотацией и фильтрованием.

Таким образом, на основе наиболее общих представлений об устойчивости можно выделить механические методы и методы, основывающиеся на неполной агрегативной или седиментационной устойчивости дисперсий. Последние при низком уровне устойчивости применяются без введения реагентов, при высокой устойчивости — с введением реагентов.

XVIII.2. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗРУШЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ

Использование отстаивания, часто применяемого в лабораторной практике, технически приемлемо при очистке больших количеств воды лишь после предварительного агрегирования (исключая случай крупных частиц) (см. раздел XVIII. 4).

Дисперсную систему, в которой процесс разделения фаз под влиянием *гравитационного поля* протекает слишком медленно, можно разрушить под влиянием *центробежного поля*, обеспечивающего ускорения, значительно превышающие g *. Ясно, что для применения центробежного поля оказывается существенной та же количественная характеристика частицы, что и при отстаивании — гидравлическая крупность частицы, а именно: скорость ее седиментации, выраженную в миллиметрах.

Простейший центробежный аппарат — это циклон (рис. XVIII. 1). Он состоит из соосных верхней цилиндрической и нижней конической частей. Загрязненную жидкость вводят тангенциально в цилиндрическую часть циклона, что порождает вращательное движение жидкости и концентрирование взвешенных частиц под действием центробежной силы вблизи стенок циклона.

Это позволяет значительно снизить концентрацию частиц вблизи оси симметрии циклона. Полученную осветленную жидкость отводят через патрубок, соосно закрепленный на крышке циклона. Частицы, накапливающиеся в пристенном слое, сползают к вершине конуса, где находится разгрузочное отверстие, сквозь которое они удаляются вместе с небольшим количеством жидкости. Гидравлическая крупность частиц, задерживаемых циклоном, убывает с уменьшением его радиуса и ростом частоты вращения, уменьшением напора в аппарате, так как при этом увеличивается центробежная сила. При уменьшении диаметра циклона от 250 до 15 мм и росте напора от 1 до 10 кг/см^2 гидравлическая крупность задерживаемых частиц убывает от ≈ 1 до $\approx 0{,}1$ мм/с. Ясно, что гидроциклоны не пригодны для очистки от субмикронных частиц и даже более крупных, если их плотность близка к плотности воды, что характерно для микроорганизмов.

Значительно разнообразней возможности методов, использующих фильтровальные перегородки (мембраны). Чем меньше размер отверстий в перегородке, тем меньше и размер частиц, не способных пройти через нее, так что в настоящее время этими методами отделяют от жидкости не только микроорганизмы, частицы коллоидной степени дисперсности, но и макромолекулы. Мембранный процесс, применяемый для очистки от взвешенных или крупных коллоидных частиц, называют микрофильтрацией. При обработке растворов макромолекулярных веществ обычно используется термин ультрафильтрация.

В зависимости от дисперсности применяются те или иные разновидности фильтровальных перегородок. Для микрофильтрации больших количеств природной воды на водопроводах при очистке преимущественно от планктона и микроорганизмов служат металлические сетки; в случае очистки от субмикронных частиц и мак-

* Использование центробежного поля позволяет также отделять частицы субмикронного размера; для этого служат, например, центрифуги.

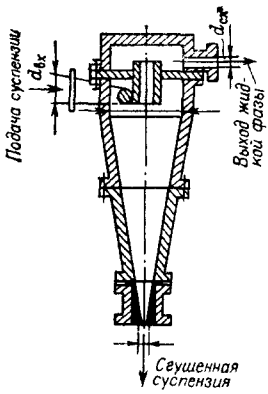


Рис. XVIII. 1. Схема гидроциклона.

ромолекул применяют полимерные мембраны с различным средним размером пор.

Широко известны мембраны «Миллипор»; в последние годы получают распространение ядерные мембраны, изготовляемые посредством облучения тонких полимерных пленок заряженными частицами с последующим травлением треков этих частиц химическими реагентами. Решающее условие применения микрофильтрации для очистки больших количеств воды — возможность удаления осадка или предотвращение его образования; этот аспект проблемы носит не только гидродинамический, но и коллоидно-химический характер.

Для обеспечения удаления осадка с сеточных фильтров последние крепятся на вращающихся барабанах. В процессе вращения каждый участок сетки периодически совмещается с сектором, в котором удаление осадка достигается при определенном режиме промывки водой. В методе ультрафильтрации формирование осадка предотвращается посредством интенсивного тангенциального течения жидкости, которое сносит частицы, накапливающиеся в тонком слое перед фильтром.

Предотвращение формирования осадка, по-видимому, является более радикальным решением задачи обеспечения стационарной работы фильтра, чем его периодическое удаление. Как следует из теории коагуляции, для закрепления частицы на поверхности необходимо определенное время, которое может не обеспечиваться при интенсивном тангенциальном течении. Между тем, полное удаление отложившегося осадка затруднительно; еще труднее удалить осадок из порового пространства фильтра, куда проникают частицы достаточно малого размера, обычно содержащиеся в реальных полидисперсных системах. Таким образом, и для механических методов очистки оказываются существенными коллоидно-химические свойства, определяющие прочность прилипания частиц к фильтру, его засорение.

XVIII.3. ПРИМЕНЕНИЕ ОРТОКИНЕТИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ

Микрофлотация и фильтрование

Дисперсная система, устойчивая в отношении коагуляции, может быть малоустойчивой в отношении гетерокоагуляции. В случае лиофобных коллоидов это следует из *теории гетерокоагуляции Дерягина*, согласно которой взаимодействие частиц определяется меньшим из значений поверхностных потенциалов частиц. Следовательно, как бы ни был высок потенциал частиц дисперсии, они будут прилипать к поверхности, если последняя слабо заряжена. Эта неустойчивость дисперсии по отношению к *адагуля-*

*ции** не привлекает внимания в традиционном коллоидно-химическом эксперименте (где частицы могут прилипать к внутренней поверхности содержащего дисперсию сосуда), поскольку он завершается после формирования первого монослоя частиц. Формирование второго слоя практически невозможно, если система устойчива в отношении межчастичных взаимодействий, т. е. агрегативно устойчива. Однако прилипание можно неограниченно усилить, если обеспечить контакт частиц с достаточно большой поверхностью, даже при монослойной их локализации.

В технологии водоочистки этого достигают либо флотацией, либо фильтрованием. При флотации принципиально возможен перенос всех частиц дисперсной фазы на поверхность всплывающих пузырьков, если обеспечиваются, во-первых, гетерокоагуляция, во-вторых, транспорт частиц на поверхности, и, в-третьих, достаточно большой расход газа и достаточно развитая поверхность раздела вода — воздух.

В процессе фильтрования эти условия выполняются при течении разбавленной дисперсии по порам зернистой мембраны при достаточно большой ($\approx$1м) ее толщине и достаточно малом размере зерен ($\approx$1 мм).

При данной объемной доле дисперсной фазы поверхность, необходимая для извлечения частиц из дисперсионной среды, пропорциональна росту s_0 дисперсии и оказывается непомерно большой для субмикронных частиц. Поэтому применение для них флотации и фильтрования без вспомогательного агрегирования частиц не технологично. А для частиц микронного размера броуновская диффузия недостаточно интенсивна. Переноса частиц микронного размера на поверхность гранул фильтра или пузырьков воздуха добиваются за счет течения жидкости, и в основе безреагентного применения флотации и фильтрования лежит *ортокинетическая гетерокоагуляция*, происходящая при сближении частиц вследствие различия скоростей движения. **

Если дисперсия характеризуется высокой агрегативной устойчивостью, например, за счет наличия защитных адсорбционно-сольватных слоев, устойчивость в отношении коагуляции влечет за собой и устойчивость в отношении гетерокоагуляции. Так, дисперсии лиофильных или защищенных коллоидов трудно флотируются и не фильтруются.

Микрофлотация как ортокинетическая гетерокоагуляция

Основным в механизме флотации, как метода обогащения полезных ископаемых, являются закономерности процесса смачивания, в частности — значение краевого угла (см. раздел V.4). Механизм флотации при водоочистке качественно иной — для него существенны закономерности, установленные в теории ДЛФО. Ее

* Адагуляцией называют процесс, аналогичный коагуляции, в случае взаимодействия частицы с поверхностью протяженного тела (см. раздел XIII 4).

** Коагуляция при сближении частиц вследствие броуновского движения называется перикинетической.

применение к флотации * привело к возникновению нового раздела в теории устойчивости — теории ортокинетической гетерокоагуляции **, важной для описания многих технологических процессов, в особенности процессов водоочистки.

В обогащении обычно флотируют крупные, тяжелые частицы, закрепление которых на пузырьке возможно лишь при формировании краевого угла. Этот механизм может действовать и при флотационной водоочистке наряду с иным механизмом, реализующимся лишь при малом размере частиц. Именно по этому признаку флотационная водоочистка радикально отличается от обогащения, так как крупные частицы самопроизвольно удаляются, седиментируя, и очищать воду необходимо только от малых частиц. Частицы же размером менее ≈ 10 мкм могут закрепляться у поверхности пузырька за счет дальнего взаимодействия (молекулярных вандерваальсовых сил притяжения) и локализоваться в области второго минимума (см. раздел XIII.4). Чем выше концентрация электролита, чем тоньше диффузный слой, тем ближе второй минимум к поверхности пузырька и глубже, а агрегат пузырек — частица — прочнее.

Если же концентрация солей в загрязненной воде низка и заряды пузырька и частицы совпадают по знаку [3*], можно обеспечить их электростатическое притяжение введением таких катионных ПАВ, которые в разной степени адсорбируются на поверхности пузырька и частицы. Экспериментальные исследования эффективности флотации в зависимости от pH или концентрации катионных ПАВ (проведенные различными исследователями) подтвердили наличие острого максимума флотируемости в интервале концентраций, при которых заряды пузырьков и частиц противоположны.

Подобная взаимная (см. раздел XIII.4) коагуляция возможна даже при наличии у частиц адсорбционно-сольватного барьера, если при сближении частиц он оказывается между вторым минимумом и поверхностью пузырька. Для толстых адсорбционно-гидратных слоев это условие не выполняется; по существу при этом исчезает второй минимум или же его глубина становится малой, так как силы отталкивания неэлектростатической природы компенсируют силы притяжения при достаточно большой толщине *межфазной пленки*, разделяющей частицу и пузырек.

В отсутствие или при малой протяженности адсорбционно-сольватных слоев возможна безреагентная флотация малых частиц (и, соответственно, водоочистка), если соленость воды значительна или же заряды пузырька и частиц противоположны; при низкой концентрации электролита она также возможна при использовании катионоактивных ПАВ в оптимальной концентрации. Подбор фло-

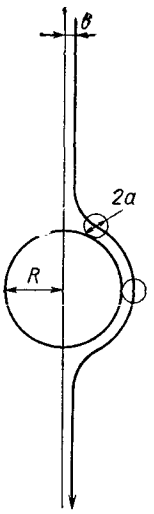
---

* *Derijaguin B. V., Dukhin S. S.* — Trans. Inst. Mine a. Met., 1960. v. 70. part 5, p. 221.

** *Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н.* — Усп. хим., 1982, т. 60, с. 92.

[3*] Заряд пузырька обычно отрицателен, как и заряд большинства природных дисперсий.

Рис. XVIII. 2. Схема обтекания пузырька нисходящим потоком жидкости.



тореагентов по тому же принципу, что и при флотации крупных частиц, необходим и при флотации малых частиц, если протяженность их адсорбционно-сольватных слоев столь велика, что глубина второго минимума мала.

Для управления флотацией малых частиц и оптимизации флотационной водоочистки важно учитывать, что этот процесс многостадийный. В частности, в элементарном акте флотации наряду с процессом закрепления частицы на пузырьке важную роль играет стадия сближения частицы и пузырька. Оно осуществляется за счет разности скорости всплывания пузырька и скорости седиментации частицы.

Неправильно думать, что все частицы из вертикального цилиндра, основание которого совпадает с экваториальным сечением пузырька, осаждаются на его поверхности. Поток жидкости обтекает поверхность всплывающего пузырька, линии тока жидкости искривляются, малые частицы движутся практически безынерционно вдоль линии тока жидкости, огибая поверхность пузырька, сближаясь в ней в наибольшей степени в экваториальной плоскости, а затем удаляются. Выделим линию тока, расстояние которой до поверхности пузырька в экваториальной плоскости равно радиусу частицы. Эта линия тока и совпадающая с ней траектория безынерционной частицы называется предельной; для перемещающейся по предельной траектории частицы представляется возможным ее соприкосновение с поверхностью пузырька в экваториальной плоскости; для более удаленных линий тока соприкосновение невозможно.

В первом приближении считают, что на поверхность пузырька осаждаются частицы из трубки тока, ограниченной предельной траекторией, т. е. из цилиндра радиуса b (рис. XVIII.2). Отношение площади сечения этого цилиндра к экваториальной площади пузырька показывает, во сколько раз за счет дальнего гидродинамического взаимодействия (ДГВ)* замедляется скорость флотации. Эту величину называют эффективностью столкновений (или сечением захвата):

$$E = b^2/R^2 \qquad \text{(XVIII. 1)}$$

Сближение частицы с пузырьком затрудняется на малых расстояниях, при которых толщина межфазной пленки меньше радиуса частицы. Сближение на этом этапе означает утончение межфазной пленки. Последнее сопряжено с преодолением вязкого сопротивления, неограниченно возрастающего с утончением пленки. Этот гидродинамический эффект — ближнее гидродинамическое взаимодействие (БГВ) — приводит к снижению скорости флотационной водоочистки в несколько раз.

* Фактически отклонение траектории малых частиц от линейного пути к поверхности пузырька на расстояниях порядка его размера обусловлено гидродинамическим взаимодействием, которое именуется дальним.

Расчет эффективности столкновений E, для крупных пузырьков, гидродинамическое поле которых потенциально* (E_p) и пузырьков меньшего размера, к которым применим вязкий режим течения (E_v), приводит к существенно отличающимся формулам:

$$E_p = 3\frac{a}{R} \qquad \text{(XVIII.2а)}$$

$$E_v = \frac{3}{2}\left(\frac{a}{R}\right)^2 \qquad \text{(XVIII.2б)}$$

Справедливость этих формул подтверждена экспериментально. Согласно им кинетика флотации малых частиц ($a \approx 1$ мкм) замедляется в тысячи раз, если использовать крупные пузырьки. Чем крупнее пузырек, тем вероятнее разрушение агрегата пузырек-частица. Захваченная пузырьком частица течением жидкости сносится к «корме» его, где радиальная скорость жидкости направлена по внешней нормали к поверхности пузырька. Это радиальное течение порождает силу отрыва гидродинамической природы, пропорциональную скорости всплывания пузырька. Скорость пузырька пропорциональна квадрату его радиуса и при уменьшении ее, например, в десять раз, убывает в сто раз. Поэтому гетерокоагуляция в дальнем минимуме (и, соответственно, безреагентная флотация) может оказаться невозможной при размере пузырьков в несколько сот микрон (пузырьки такого размера используют при флотационном обогащении руд), а при размере пузырька в десятки микрон сила отрыва мала и не проявляет себя.

Итак, для предотвращения отрыва частиц от пузырька и для интенсификации их осаждения на его поверхность важен переход к малым пузырькам. Флотация малых частиц малыми пузырями получила название м и к р о ф л о т а ц и и.

В процессах микрофлотации ие используют традиционные флотациоиные машины механического и пневматического типа, а перешли к напорной флотации и электрофлотации, для которых характерен малый размер пузырьков. Все шире применяются катиоиные ПАВ. Накоиец, роль вспеииивателей при микрофлотации еще ответственнее, так как для сохраиения малого размера пузырьков важно предотвращать их коалесценцню.

Эффективность столкновения для субмикронных частиц, как это видно из (XVIII.2б), очень мала даже при размере пузырьков в десятки микрон. Их микрофлотация протекает с заметной скоростью только после предварительного агрегирования суспензии.

Фильтрование как контактная коагуляция

Относительно фильтрования Минц** ввел термин контактная коагуляция. В дальнейшем это понятие было конкретизировано на

---

* Потенциальным называется гидродииамический режим при больших скоростях всплывания крупных пузырьков, при котором вязкость жидкости влияет иезиачительио.

** *Минц Д. М.* Теоретические основы технологии очистки воды. М.: Госстройиздат, 1964.

основе теории Дерягина. Фильтрование неагрегированных дисперсий обеспечивает эффект водоочистки на основе двустадийного механизма, подобного рассмотренному применительно к микрофлотации. Однако и транспортная стадия, и стадия прилипания в случае фильтрования имеют свои особенности. Отношение скорости фильтрования к размеру гранул в случае фильтрования на так называемых скорых фильтрах почти на один-два порядка меньше, чем в случае всплывающего пузырька. Это приводит к снижению роли ДГВ. При фильтровании осаждение в большей степени осуществляется за счет седиментации, если только разность плотностей частицы и среды не мала. Так как градиенты скорости при фильтровании на один-два порядка меньше, чем при флотации, резко снижается гидродинамический отрыв частицы. Это означает, что адагуляция при фильтровании может протекать при малой глубине дальней потенциальной ямы. Важным следствием является то, что при фильтровании возможно и многослойное покрытие поверхности гранул частицами, если только глубина дальней потенциальной ямы не слишком мала. Безреагентное фильтрование оказывается технологичным применительно к дисперсиям, для которых оказывается возможным многослойное прилипание, что обеспечивает высокую грязеемкость фильтра.

Эти представления приводят к выводу, имеющему общее значение для теории устойчивости. Количественные критерии устойчивости относительно коагуляции в объеме дисперсии и контактной коагуляции могут резко отличаться; последняя может оказаться эффективной при крайне медленно протекающей коагуляции в объеме. Можно указать на два фактора, интенсифицирующие контактную коагуляцию. Во-первых, глубина дальней потенциальной ямы применительно к контактной коагуляции может быть в 2—3 раза больше, чем при коагуляции в объеме. Частица на поверхности осадка контактирует с 2—4 частицами, так что энергия парного взаимодействия частиц должна быть умножена на 2—4. В рассматриваемом случае малой глубины потенциальной ямы коагуляция в объеме протекает обратимо, т. е. наряду с актами коагуляции протекают акты распада. Во-вторых, возможен рост осадка в отсутствие роста агрегата в объеме, поскольку число актов соударений частиц из потока с частицей на поверхности осадка на много порядков выше, чем в объеме.

Напрашивается параллель в механизмах действия скорых фильтров и тонкослойных отстойников. В обоих случаях частицы седиментируют из потока и образуют осадки. Но в тонкослойных отстойниках (см. раздел XVIII.4) эти осадки текучи, и происходит непрерывная разгрузка, а в скорых фильтрах толщина осадка постепенно растет, что приводит к формированию так называемого фильтроцикла. Приходится думать, что в тонкослойных отстойниках осаждают агрегаты, возникшие за счет предварительного коагулирования, и при фильтровании осадок образуется из относительно устойчивой дисперсии. Известно, что седиментационные объемы устойчивых суспензий могут быть на порядок меньше, чем

в случае агрегированных суспензий. Так как число контактов в единице объема осадка из агрегированной дисперсии много меньше, предельное напряжение сдвига также ниже, что способствует переходу осадка в текучее состояние.

XVIII.4. ПРИМЕНЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ И ФЛОКУЛЯНТОВ

Природные воды, подлежащие очистке для питьевого водоснабжения, содержат дисперсные частицы микронного и субмикронного размера (преимущественно 0,1—10 мкм), электрокинетический потенциал которых составляет обычно десятки милливольт, а также органические и макромолекулярные примеси биологического происхождения. В последние десятилетия в связи с бурным развитием промышленности и применением удобрений и инсектицидов в сельском хозяйстве уровень загрязнений воды, поступающей на очистные сооружения, резко возрастает.

Примеси, находящиеся в дисперсном состоянии, обусловливают *мутность воды*. *Цветность воды* — ее окраска — обусловлена наличием гуминовых соединений, таннина, солей железа, окрашенных отходов производства. Органические загрязнения воды адсорбируются на дисперсных частицах и при этом проявляют себя как *защитные коллоиды*. Трудность водоочистки обусловлена необходимостью одновременного удаления органических загрязнений и дисперсных частиц, устойчивость которых обусловлена как электростатическим фактором, так и защитным действием. Одновременно предъявляются достаточно жесткие требования к скорости процесса, так как время пребывания каждой порции воды в очистных сооружениях составляет десятки минут. Сравним это время со временем, характеризующим кинетику коагуляции $\mathfrak{T}$; расчет по Смолуховскому, при $r \approx 1$ Мкм и $c_d \approx 100$ мг/л, дает $\mathfrak{T}$ 10^3 с. Следует при этом учесть, что для формирования крупных агрегатов, скорость седиментации которых достаточно велика, требуется время, значительно превышающее $\mathfrak{T}$.

Сложность состава загрязнений воды и его изменчивость в широких пределах в различных источниках воды затрудняет теоретическое обоснование подбора коагулянтов для водоочистки, так что сегодняшняя практика коагулирования основана преимущественно на эмпирических исследованиях.

Коагулирование загрязнений воды производится добавлением к ней минеральных солей с гидролизующимися катионами или анодным растворением металлов. Чаще всего используют соли Al или Fe [в частности, сульфат алюминия и хлорное железо (III)].

Осветление воды гидролизующимися коагулянтами ранее связывали с нейтрализацией, как правило, отрицательно заряженных частиц природных вод катионами Al^{3+} и Fe^{3+}. Такой подход представляется естественным и с позиций современной теории, так как многовалентные ионы интенсивно адсорбируются, способны даже перезарядить частицу и в соответствии с правилом Шульце — Гарди их критические концентрации значительно ниже, чем для одно- и двувалентных ионов. Однако его упрощенность ясна, если учесть, что удаляются также и органические загрязнения, а стабильность дисперсных загрязнений обусловлена не только зарядом, но и защитными адсорбционными слоями.

Своеобразие коагулирования многовалентными ионами связано с процессом гидролиза. Во-первых, в результате конденсации простых продуктов гидролиза возникают полиядерные гидроксидные соединения, которые обладают гораздо более сильной коагулирующей способностью, чем катионы Al^{3+}, Fe^{3+}. Во-вторых, для катионов Al^{3+} и Fe^{3+} характерно образование соединений не только с ионами гидроксила, но и с ионизованными группами гидрофильных органических веществ: фосфатными, сульфатными, карбоксильными и др. В-третьих, предполагается, что с ростом pH среды от 4 до 7 увеличивается степень полимеризации гидроксокомплексов, и поэтому полиядерные формы соединений алюминия можно рассматривать как промежуточное звено между простыми ионами и полиэлектролитами. Отсюда следует, что отрицательно заряженные органические примеси могут связываться с продуктами гидролиза многовалентных ионов, и в этом состоит механизм снижения цветности. Кроме того, некоторые исследователи допускают существование флокуляции, вызванной полимерными комплексами (полиэлектролитами), наподобие флокуляции высокомолекулярными соединениями. В-четвертых, при pH = 5—7,5 преобладают нерастворимые продукты гидролиза, прежде всего золь $Al(OH)_3$, а содержание растворимых форм ничтожно. Исследования гидроокиси алюминия показали, что первоначально образуются аморфные шарики размером $\approx 0{,}2$ мкм, переход которых в кристаллическую форму протекает крайне медленно; но возможен дальнейший рост частиц, которые при pH = 4—8 имеют в основном размер 2 мкм; при pH = 8,5—9,3 преобладают частицы с размером 0,01—0,05 мкм. Золи гидроокисей алюминия и железа в дальнейшем превращаются в микрохлопья. В гелях $Fe(OH)_3$ первичные частицы имеют размер 10—30 мкм.

Положительно заряженные микрохлопья гидроокисей Al и Fe объединяются с отрицательно заряженными загрязнениями воды. Последующее формирование из микрохлопьев крупных, быстро седиментирующих хлопьев и приводит к водоочистке. Если учесть, что частицы гидроокиси заряжены положительно, а частицы загрязнений — отрицательно *, то суммирование электростатической отрицательной компоненты расклинивающего давления с молекулярной составляющей приводит к значительно бо́льшей глубине ямы, чем в случае одноименно заряженных загрязнений. Таким образом, механизм, которому обычно приписывают наибольшее значение в водоочистке, фактически должен описываться на основе теории ДЛФО как гетерокоагуляция.

Особенности структурообразования золей гидроокисей Al и Fe, проявляющиеся в формировании крупных хлопьев, способствуют и достаточно быстрой коагуляции. Поглощение частиц загрязнений крупными хлопьями протекает значительно быстрее, чем без последних. Этому способствует режим перемешивания, приводящий к так называемой *градиентной коагуляции*, скорость которой пропорциональна кубу размеров хлопьев и градиенту скорости течения.

Малопрочные хлопья разрушаются гидродинамическим потоком. Чем больше градиент скорости, тем меньше возможный размер хлопьев и выше их прочность. Следовательно, выбор режима

---

* По мере увеличения дозы $Al_2(SO_4)_3$ ζ-потенциал загрязнений резко снижается, а после достижения изоэлектрической точки его изменение становится незначительным. Коагуляция протекает наилучшим образом при $\zeta < 0$ и требует сульфата алюминия в 6—8 раз меньше, чем это необходимо для достижения $\zeta = 0$. Следовательно, различие знаков зарядов частиц загрязнений и коагулянта интенсифицирует процесс.

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

Центробежное поле не применяют в сочетании с коагулированием, так как при характерных для этих методов высоких градиентах скорости агрегаты разрушаются. Для отделения хлопьев применяют процессы, протекающие при малых скоростях потока в отстойниках, тонкослойных отстойниках; используют осветление во взвешенном слое осадков, а также медленные и скорые фильтры.

В тонкослойных отстойниках агрегированная суспензия движется в тонком слое между наклонными пластинами. Осадок, формирующийся на наклонных пластинах, непрерывно удаляется, сползая под действием силы тяжести. При фильтровании через зернистую загрузку седиментация агрегированных загрязнений и их последующее прилипание протекает полнее, однако формирующийся на зернах осадок не увлекается течением жидкости, как в тонкослойных отстойниках. Преимущества фильтрования состоят в том, что процесс выделения взвеси протекает быстро, требует меньших доз коагулянта, возможен при малой мутности взвеси. Эти преимущества связаны с тем, что достаточно только дестабилизировать частицы загрязнений, так как значительная поверхность для контактной коагуляции обеспечена самой загрузкой (порошковой мембраной).

При очень малых скоростях фильтрования загрязнения успевают осесть при прохождении малого пути в глубь фильтра (≈ 1 см). Так как при этом и гидравлический напор невелик, он оказывается недостаточным для разрушения осадка, полностью перекрывающего поры фильтра в его начальном тонком слое. В дальнейшем вода протекает через этот слой, а частицы задерживаются на нем, так что осадок растет в направлении, встречном потоку.

Фактически после перекрытия пор осадком в режиме медленного фильтрования реализуется точно такой же режим очистки, что и при микрофильтрации. Это и явилось причиной причисления медленного фильтрования к механическим методам очистки.

Режим очистки качественно изменяется с увеличением скорости потока. При этом поток разрушает осадок до полного перекрытия им сечения пор. В этом режиме загрязнения распространяются на большое (≈ 1 м) расстояние в глубь фильтра, осаждаясь на различных расстояниях от входа, что обеспечивает большую грязеемкость фильтра. Сопровождается это ростом фильтроцикла * при одновременном значительном росте объемной скорости. Фильтры, работающие в этом режиме, называют *скорыми*. Первостепенная роль гетерокоагуляции и контактной коагуляции при скором фильтровании была доказана Минцем.

В процессе водоочистки постепенно расширяется применение флокулянтов (см. раздел XIII. 6).

---

* Время работы фильтра до регенерации.

Флокуляция, как правило, процесс необратимый; здесь невозможно путем уменьшения содержания в растворе реагента, как в случае электролитной коагуляции (см. ниже), добиться пептизации (дезагрегации) осадка. Благодаря этим особенностям, а также высокой эффективности (часто добавка флокулянта в количестве меньше 0,01 % от массы твердой фазы вызывает существенное снижение устойчивости) и относительной дешевизне, флокулянты широко используют для ускорения седиментации, концентрирования и обезвоживания промышленных суспензий (например, при получении алюминия из бокситов, концентрировании медных, свинцовых, никелевых руд после флотации), очистки природных и сточных вод от дисперсных примесей, улучшения фильтрационных характеристик осадка, структуры почв и их механических свойств (при строительстве аэродромов, укреплении стен буровых скважин и др.).

Флокуляция часто очень эффективна при добавлении к дисперсиям смесей полиэлектролита и электролита, содержащего многозарядные ионы, способные образовывать химические соединения с функциональными группами ВМС. В этом случае возможно образование сложных агрегатов, например, типа «частица — макроион — многозарядный ион — макроион — частица».

Веским доводом в пользу «мостичного» механизма флокуляции служат наблюдения, согласно которым максимальная флокуляция золя AgI добавками поливинилового спирта и золей Au и AgI добавками полиэтиленоксидов наступает, если коллоидный раствор с покрытыми полимером частицами равен по объему исходному золю. Иначе говоря, устойчивость минимальна при равном числе полимерсодержащих и «голых» частиц, так как в этом случае обеспечивается приведеиное в гл. XIII условие $\theta \approx 0{,}5$.

При добавлении к коллоидному раствору полиэлектролитов, заряд которых противоположен заряду частиц, следует учитывать и другой возможный механизм нарушения устойчивости — снижение ψ_1-потенциала частиц (аналогично нейтрализационной коагуляции многозарядными противоионами).

В реальных процессах флокуляции полиэлектролитами, вероятно, возможны оба механизма; в случае высокомолекулярных слабозаряженных полимеров превалирует «мостичное» связывание, тогда как для сильно заряженных полиэлектролитов с не очень высокой массой большую роль играет электрический фактор дестабилизации. Об этом свидетельствуют результаты ультрамикроскопических исследований кинетики флокуляции золей AgI, FeO(OH) и латекса полистирола противоположно заряженными полиэлектролитами *.

При очистке природных вод высокомолекулярные флокулянты используются обычно совместно с коагулянтами. Назначение флокулянтов состоит в сшивании «микрохлопьев», возникших в результате введения коагулянтов. При этом микрохлопья объединяются в крупные агрегаты, седиментация которых протекает значительно быстрее. Существует оптимальная доза флокулянта, зависящая от концентрации дисперсных загрязнений. Для анионных

* *Баран А. А. и др.* — Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 1, с. 11—18.

флокулянтов эта доза составляет 0,1—2 % от массы твердой фазы. Она может быть значительно уменьшена при введении флокулянта перед фильтрами. Санитарно-гигиеническая надежность работы водоочистных сооружений резко возрастает при использовании флокулянтов.

XVIII. 5. ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВАНИЕ

Влияние электрического поля на процессы, существенные для фильтрования, многообразно. Электрическое поле вызывает электрокоагуляцию в объеме дисперсии (см. раздел XIII. 8), влияет на транспортировку частиц и агрегатов к поверхности, обеспечивает формирование осадка на поверхности гранул и определенную его прочность.

Важное преимущество фильтрования в электрическом поле — его эффективность в отсутствие предварительного агрегирования и при малых временах фильтрования дисперсии, недостаточных для агрегирования в объеме. Подобная возможность электрофильтрования сколь угодно разбавленных дисперсий обусловлена возникновением механизмов, интенсифицирующих транспорт и прилипание единичных частиц при включении электрического поля.

Электрофорез, электроосмос и диполофорез (см. разделы XII. 3 и XII. 7) могут интенсифицировать транспортировку частиц в зону формирования осадка. Какой из этих эффектов превалирует, зависит от свойств гранул. В проводящей среде составляющая постоянного поля $X_{\text{п}}$, нормальная к поверхности непроводящего тела, обращается в нуль. Распределение линий напряженности поля при различных соотношениях проводимости сферических гранул κ' и среды κ_m и пространственное распределение поля в окрестности гранул фильтрующего слоя схематически изображено на рис. XVIII. 3.

Для электрофоретического осаждения частиц необходимо, чтобы линия напряженности электрического поля пересекала поверхность гранулы, т. е. κ должно быть отлично от нуля. Так как с ростом κ'/κ_m соотношение между нормальной и тенгенциальной составляющей поля изменяется в пользу первой, можно интенсифицировать электрофоретическое осаждение, увеличивая это отношение.

Помимо электрофореза осаждению может способствовать и электроосмос. Электроосмотическому потоку жидкости, пронизывающему пористую гранулу, сопутствует гидродинамическое течение за ее пределами, обеспечивающее поступление жидкости в гранулу через одну половину ее поверхности и вытекание ее из гранулы в другую.

Использование электроосмотического механизма осаждения более эффективно, так как даже незаряженные частицы, перемещающиеся с жидкостью, транспортируются к поверхности гранулы.

Если размер частицы превышает диаметр пор гранулы, электроосмотическое осаждение приводит к формированию осадка

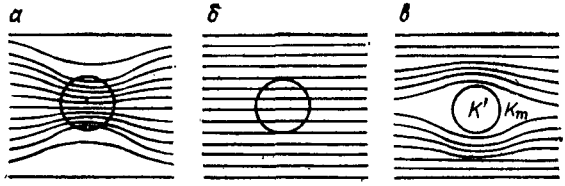


Рис. XVIII. 3. Влияние проводимостей частицы (κ') и среды (κ_m) на распределение электрического поля:
$а - \kappa' > \kappa_m$; $б - \kappa' = \kappa_m$; $в - \kappa' = 0$.

только на ее поверхности. В противоположном случае частицы могут транспортироваться внутрь гранулы, так что возможно преимущественное формирование осадка либо внутри гранулы, либо на ее поверхности, либо даже увлечение частиц электроосмотическим течением через гранулу.

Если фильтрующий слой состоит из непроводящих, непористых гранул или пористых, незаряженных гранул, электрофоретическое и электроосмотическое осаждение отсутствуют, но формирование осадка возможно за счет диполофореза (см. раздел XII. 8). В пространственно неоднородном электрическом поле частица перемещается в область больших полей, если ее индуцированный дипольный момент ориентирован по полю, а при противоположной ориентации — в область слабых полей.

Более интенсивно процесс транспортировки и электрокоагуляции протекает при ориентации индуцированного дипольного момента по полю, так как в противоположном случае процессы, способствующие фильтрованию, при попадании частиц в область слабого поля ослабляются.

В случае неагрегированных дисперсий диполофорез может оказаться фактором, определяющим осаждение частиц внутри пористых гранул, так как степень неоднородности электрического поля внутри пор выше, чем снаружи.

Опыты показали, что использование непроводящих гранул в электрофильтровании облегчает регенерацию фильтра и периодическое удаление осадка. Однако по большинству показателей преимущества на стороне электрофильтров, использующих электропроводящие гранулы ионита или ионитовые мембраны.

Рассмотрим два принципиально различных механизма электрофильтрования: посредством перевода загрязнений в твердообразный осадок и посредством электрофоретического концентрирования загрязнений.

В отсутствие внешнего электрического поля благоприятные условия имеются лишь для формирования первого слоя осадка обычно отрицательно заряженных частиц на положительно заряженной поверхности анионита. Силы электростатического отталкивания, возникающие при перекрытии диффузных частей ДЭС частиц (см. раздел XIII. 9), взвешенных в потоке и уже осевших, предотвращают формирование второго и последующих слоев осадка.

Эта основная трудность фильтрования устойчивых дисперсий преодолевается при включении электрического поля, под влиянием которого каждая частица приобретает индуцированный дипольный момент, так что возникают силы диполь-дипольного притяжения между частицами (см. раздел XIII. 9). В возникающем многослойном осадке силы сцепления между частицами слоев обеспечены этим диполь-дипольным взаимодействием.

При несли шком высоких полях электрокоагуляция носит обратимый характер (см. раздел XIII. 9), так что при выключении тока и, соответственно, исчезновении индуцированных дипольных моментов силы сцепления между частицами в осадке исчезают. Поэтому в отсутствие поля осадок разрушается под влиянием вязких напряжений потока жидкости, и частицы осадка увлекаются им.

В отличие от коагуляции, стимулируемой введением флокулянтов, при электрокоагуляции исключительно важную роль играет размер частиц (см. раздел XIII. 9). Даже в слабых полях глубина дальнего минимума на потенциальной кривой для достаточно крупных частиц может составить несколько kT (так как, например, для сферических частиц дипольный момент возрастает пропорционально третьей степени радиуса). Если, кроме того, учесть, что электрокоагуляция не сопряжена с преодолением барьера, можно заключить, что она практически всегда реализуема для достаточно крупных частиц. Поэтому воздействие электрическим полем может быть более эффективным, чем введение флокулянтов, в особенности для дисперсий, защищенных адсорбционнымн слоями ПАВ или полимеров. Если адсорбция полиэлектролита на поверхности частиц резко повышает устойчивость дисперсий в отношении электролитной коагуляции, то в отношении электрокоагуляции можно ожидать прямо противоположного эффекта, так как при этом возрастает κ_s, дипольные моменты и следовательно, энергия поляризационного взаимодействия частиц.

Проблематичным, однако, является проведение электрокоагуляции очень мелких частиц или макроионов ввиду быстрого убывания индуцированных дипольных моментов с их размерами; с уменьшением размера частиц возможность электрофильтрования высокодисперсных систем обеспечивается электрофоретическим концентрированием.

Если бы не было теплового движения, все отрицательно заряженные частицы оказались бы у поверхности мембраны, ближе расположенной к положительному электроду. Однако повышение концентрации частиц у этой мембраны приводит к диффузионному потоку, направленному навстречу электрофоретическому. Стационарное распределение частиц $n(y)$ в покоящейся жидкости определяется условием равенства диффузионных и электромиграционных потоков

$$u_e n(y) - D\frac{\partial n}{\partial y} = 0 \qquad \text{(XVIII. 3)}$$

которое и дает выражение для электрофорезо-диффузионного равновесия, аналогичного седиментационно-диффузионному (см. раздел III. 4), с той лишь разницей, то здесь направленное движение частиц обусловлено не седиментацией, а электрофорезом.

Если седиментационно-диффузионное равновесие устанавливает пределы для разделения суспензий седиментацией, то границы применимости электрофильтрования определяет электрофорезо-диффузионное равновесие,

Существенно, что скорость электрофореза мало изменяется с размером частиц, так как его влияние на ζ-потенциал выражено слабо. Поэтому при достаточных значениях ζ-потенциала и внешнего поля вполне возможно концентрирование высокодисперсных частиц, что совершенно исключается при использовании седиментации.

Применение электрофоретического концентрирования к растворам красителей показало возможность достижения высоких концентраций, при которых образуется осадок, что и приводит к отделению этого типа загрязнений от воды. Однако при этом возникают неудобства при регенерации ионообменных мембран. Более технологичны такие режимы, при которых степень концентрирования значительна, но осадок остается текучим. В этом режиме в принципе возможно создание установок непрерывного действия, не нуждающихся в регенерации. Текучий осадок и вовлекающий его в движение поток жидкости могут быть разделены на основе приемов, оправдавших себя при очистке воды на основе седиментации в тонком слое (см. раздел XVIII. 4).

Если в качестве коллектора используют, например, зерна ионита или ионитовые мембраны, необходимо согласовать знак фиксированных зарядов ионита и знак заряда частиц суспензии. Например, если используют катионит, а частицы суспензии также заряжены отрицательно, направления электроосмоса и электрофореза окажутся противоположными при совпадающих знаках ζ-потенциала. Преодоление этой трудности состоит в обеспечении противоположного знака зарядов частиц и зерен ионита.

Электрофильтрование представляет большие возможности для очистки воды от наиболее устойчивых загрязнений, характеризующихся высокой дисперсностью и протяженным барьером сил отталкивания, крайне затрудняющих применение реагентных методов очистки. Кроме того, как безреагентный метод, электрофильтрование предоставляет ценные возможности для получения воды с минимальным количеством примесей, в том числе ионных. Многие современные технологии основываются на использовании сверхчистых материалов, получение которых сопряжено с наличием только особо чистой воды. Здесь и оказывается очень полезным электрофильтрование.

XVIII. 6. ОБРАТНЫЙ ОСМОС И ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

Обратный осмос в настоящее время рассматривается как наиболее перспективный метод опреснения вследствие наиболее низкой стоимости, о чем свидетельствует быстрый темп роста из года в год производительности обратно-осмотических опреснителей и значительные ассигнования на исследовательские работы.

Опреснение обратным осмосом достигается посредством фильтрации соленой воды через тонкопористую мембрану под давлением в десятки атмосфер. После прохождения через мембрану концентрация ионов c' оказывается ниже начальной c_0. Количественно эффективность обратного осмоса характеризуют коэффициентом селективности

$$R = (c_0 - c')/c_0 \cdot 100\% \qquad \text{(XVIII. 4)}$$

Обратный осмос можно рассматривать как процесс, обратный «прямому» осмосу. Из термодинамики необратимых процессов следует определенная связь между прямым и обратным процессами в прямом осмосе поток жидкости направлен навстречу фильтрованию. Иными словами, в условиях обратного осмоса возникает прямой осмос, перепад осмотических давлений, вычитающийся из задаваемого перепада гидростатических давлений. Чем выше концентрация подлежащего опреснению раствора, тем выше перепад осмотических давлений и тем больше гидродинамическое давление, необходимое для реализации опреснения.

При очень малом диаметре пор (порядка еднннц нм) ацетилцеллюлозной мембраны селективность может быть высокой ($\approx 99\,\%$), но велико гидродинамическое сопротивление. С увеличением диаметра пор падает селективность, но растет проницаемость по воде. При малом диаметре пор «ответственными» за селективность могут быть многие различные процессы, вследствие чего количественная теория селективности ацетатцеллюлозных мембран отсутствует.

При бóльшем диаметре пор (порядка десятков нм), по-видимому, действует главным образом электрохимический механизм, обусловленный наличием ДЭС на внутренней поверхности мембраны. Пусть стенки пор заряжены отрицательно и жидкость, заполняющая поры, почти не содержит отрицательных ионов, так как ионы, одноименно заряженные со стенкой, — коионы — выталкиваются из поры. Для упрощения примем вначале, что поровая вода содержит только положительные ионы.

Казалось бы, вытекающая из пор мембраны вода, должна увлекать с собой и содержащиеся в поровой воде катионы, чего не происходит, так как в этом случае фильтрат содержал бы только катионы. Согласно законам электростатики, достаточно большие объемы вещества (в данном случае, опресняемой воды) должны быть электронейтральными, т. е. содержать примерно одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов. Различие в их концентрациях всего лишь на миллионные доли означало бы наличие огромного избыточного заряда, развивающего колоссальные силы электростатического отталкивания.

Механизм, препятствующий вытеканию катионов вместе с водой из пор, рассмотрен в разделе XII. 5. В действительности некоторая утечка коионов через мембрану неизбежна, так как в поровом растворе, наряду с катионами, содержится ничтожная доля анионов. Именно это относительно малое количество анионов вместе с равным количеством катионов и определяет прохождение соли через мембрану, остаточную соленость фильтруемой воды. Итак, в качестве очень грубой оценки можно приравнять концентрацию соли в фильтрате c' средней концентрации анионов при отрицательном заряде мембраны (катионов при положительном) в порах c''. Тогда для коэффициента селективности, согласно формуле (XVIII. 4), получаем

$$R_{\max} = (c_0 - c'')/c_0 \cdot 100\% \qquad \text{(XVIII. 5)}$$

Концентрация ионов может быть относительно малой лишь при условии перекрытия поры диффузной атмосферой противоионов,

т. е. при условии

$$\delta' a \ll 1 \qquad \text{(XVIII. 6)}$$

где a — средний радиус пор; δ' — обратная толщина диффузного слоя.

Кроме этого, необходимо, чтобы потенциал плотного слоя был не мал: $\tilde{\psi}_1 > 1$, что при достаточно высоких в условиях промышленного опреснения концентрациях ионов возможно лишь при высокой плотности зарядов мембраны.

Рассмотренный электрохимический механизм селективности экспериментально подтвержден* тем, что при изменении заряда обнаруживался минимум селективности в изоэлектрической точке. С повышением солености коионы входят в большом количестве в пору и селективность соответственно падает, так как толщина диффузного слоя противоионов убывает с ростом c_0 и центральная часть поры заполняется почти в равной степени противоионами и коионами.

Между тем, анизотропные ацетатцеллюлозные мембраны позволяют достичь высокой селективности даже при концентрациях соли, приближающихся к однонормальной, когда диффузный слой очень тонок и условие (XVIII. 6), по-видимому, не выполняется. По этой и ряду других причин многие исследователи, признавая роль электрохимического механизма при концентрациях 0,01 M и менее, связывают опресняющее действие при больших концентрациях соли с другими механизмами, чаще всего с эффектом нерастворяющего объема, открытым Думанским**. Под влиянием гидрофильной поверхности структура воды в слое некоторой толщины изменяется, так что изменяются и ее свойства, в частности, резко снижается растворяющая способность. Поэтому, если поры гидрофильной мембраны достаточно узки, концентрация соли в них может быть значительно меньше, чем в подлежащей опреснению соленой воде. Иными словами, при фильтрации лишь малая доля растворенного вещества, в частности ионов, способна войти в поры мембраны.

В случае проведения обратного осмоса необходимо удалять тем или иным способом рассол, накапливающийся перед мембраной, иначе возникающая концентрационная поляризация приведет, вследствие конвекции и диффузии соли, к снижению R в пределе до нуля[3*]. Рассол используют на практике для получения минеральных солей.

В настоящее время исследование механизма обратного осмоса проводится широким фронтом, и хотя оно направлено на оптимизацию технологии мембранного опреснения, развитие этого науч-

---

* В работе Л. Э. Ермаковой (см. *Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А.* — В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд-во МГУ, 1981, вып. 6, с. 3).

** Здесь уместно отметить, что с этим связан и адсорбционно-сольватный фактор устойчивости (см. раздел XIII. 6).

3* В стационарном процессе (без удаления соли) $c_0 = c'$ и $R_i = 0$ — согласно закону сохранения вещества.

ного направления имеет фундаментальное значение для коллоидной науки. Так как электрохимические и гидрофильные свойства мембран очень ярко проявляются в обратном осмосе, именно на пути исследования механизма обратного осмоса можно ожидать существенного прогресса в отношении проблем электрохимии ДЭС и гидрофильности, являющихся центральными в коллоидной науке.

Широкое применение полимерных мембран для опреснения сточных вод сдерживается их низкой водопроницаемостью, нестойкостью в щелочных и кислых средах, недостаточной механической прочностью, постепенной и необратимой потерей ионной селективности в процессе эксплуатации. Поскольку мембранное опреснение определяется коллоидно-химическими свойствами, целесообразно разрабатывать методы получения мембран, образованных из дисперсных частиц (динамические мембраны). Для этого достаточно формировать осадки из сильнозаряженных малых коллоидных частиц так, чтобы размер пор при достаточно плотной упаковке не превышал несколько единиц нм. Осадок (коллоидная мембрана) формируется при фильтрации жидкости, содержащей подобные частицы, через пористую подложку. Если размер пор достаточно мал, осадок формируется только на внешней поверхности подложки. Однако тонкопористая мембрана, как показывают многочисленные эксперименты, возникает (но значительно медленнее) и при диаметре пор порядка микрона, что почти стократно превышает размер частиц, за счет многослойного прилипания частиц на стенки поры.

Для предотвращения неограниченного роста толщины мембраны в этом случае создается (как при фильтровании) тангенциальное течение жидкости. При определенном соотношении скоростей течения сквозь подложку и вдоль нее устанавливается необходимая стационарная толщина мембраны, достигаемая за счет равенства числа частиц, поступающих в осадок из потока, направленного сквозь мембрану и уносимого в тангенциальном направлении. Это означает, что осадок должен быть текучим, по крайней мере, его наружная часть, так как часть осадка, прилежащая к подложке, находится под большим давлением, уплотнена и возможно ей присуще значительное предельное напряжение сдвига (гл. XIV).

Если прекратить подачу частиц в фильтруемую жидкость, подобная мембрана, являющаяся динамическим образованием, разрушится. Динамическая природа мембраны определяет ее полезные технологические свойства. Состав мембраны непрерывно обновляется, вследствие чего она сохраняет свои полезные свойства в экстремальных условиях. Эксплуатация установок обратного осмоса на основе полимерных мембран требует дорогостоящей предварительной очистки, так как на поверхности мембран формируется осадок, снижающий и селективность, и проницаемость. Динамические мембраны позволяют отказаться от предварительной очистки. Наконец, опыт эксплуатации динамических мембран (например, на стоках предприятий целлюлозно-бумажной промышленности) показал, что можно отказаться от ввода частиц мембранообразующего компонента. Динамическая мембрана формируется из содер-

жащихся в стоках коллоидных или полимерных частиц и при этом обеспечивает необходимую степень опреснения. На основе динамических мембран одновременно решаются две задачи — достигается очистка от дисперсных (или полимерных) частиц и опреснение, одновременно протекают два процесса — ультрафильтрация и обратный осмос.

XVIII. 7. МЕТОДЫ РАЗРУШЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

Сохранение чистоты воздуха — большая социальная проблема, связанная с оздоровлением условий жизнедеятельности человека. Во всех странах мира в настоящее время ведется борьба с дымом и пылью на предприятиях, электростанциях, стройках и других объектах. Эти мероприятия основываются на применении различных методов. Несмотря на их многообразие, в них практически всегда можно выделить две стадии. Уловить дисперсные частицы — это значит отделить их от дисперсионной среды, от газа, чаще всего от воздуха, и предотвратить возможность повторного попадания частиц в дисперсионную среду.

Но это значит, что надо, во-первых, обеспечить перемещение частиц относительно газа на определенное расстояние, вплоть до поверхности некоторого тела, которое назовем коллектором, и, во-вторых, обеспечить прочную фиксацию частиц на этой поверхности. Последняя стадия в случае гидрозолей, которые часто агрегативно устойчивы, является определяющей, что порождает необходимость применения коагулянтов.

В этом пункте проявляется основное качественное отличие проблемы разрушения аэрозолей, так как последние всегда лишены агрегативной устойчивости. Заряд аэрозольных частиц обычно очень мал, что связано с весьма низкой концентрацией ионов в воздухе, по сравнению с водой (см. раздел XV. 3). Поэтому электростатический фактор устойчивости в аэрозолях обычно отсутствует. Естественно, что отсутствует и адсорбционно-сольватный фактор устойчивости.

По этой причине соприкосновение аэрозольной частицы с какой-либо поверхностью обычно завершается ее закреплением на ней. Однако (см. выше) важна прочная фиксация, так как сила адгезии аэрозольных частиц к поверхности коллектора конечна. И в дальнейшем, под влиянием различных воздействий, частица может вновь перейти в дисперсионную среду подобно тому, как осевшая пыль превращается в пыль витающую под влиянием порыва ветра.

Если в случае водоочистки роль поверхностных сил связана преимущественно с необходимостью снижения высокой агрегативной устойчивости гидрозолей, то в случае газоочистки она связана с проблемой адгезии уловленных частиц пыли, прочности формируемого в пылеочистных установках осадка. Рассматривая ниже основную, транспортную стадию процесса газоочистки, можно охарактеризовать и роль адгезии аэрозолей на конкретных примерах.

Поскольку аэрозоли являются агрегативно неустойчивыми системами, их разрушение всецело связано с кинетической устойчивостью (см. раздел XIII.1). В связи с проблемами газоочистки понятие кинетической устойчивости (сформировавшейся при рассмотрении спонтанного процесса разрушения коллоидов) нуждается в обобщении применительно к рассмотрению процессов принудительного разрушения. Кинетическая устойчивость сводится к седиментационной лишь тогда, когда дисперсные частицы от дисперсионной среды отделяются в процессе седиментации, т. е. в случае грубодисперсных систем. В противоположном предельном случае высокодисперсных аэрозолей частичная концентрация падает за счет броуновской диффузии частиц к поверхности коллектора. Именно этот спонтанный процесс контролирует кинетическую устойчивость в высокодисперсных системах.

Если же рассматривать процессы принудительного разрушения дисперсной системы, ее кинетическая устойчивость может контролироваться той из сил, которая обусловливает движение частицы к поверхности коллектора. Наиболее устойчивы аэрозоли с размером частиц порядка микрометра и десятых долей микрометра. Аэрозоли в этом интервале дисперсности и являются основным объектом газоочистки.

Техника пылеулавливания обеспечивает принудительное разрушение аэрозоля за счет снижения его кинетической устойчивости, которого можно достигнуть, по крайней мере, тремя способами:

силовым воздействием на частицы, интенсифицирующим их транспорт в поверхности коллектора;

воздействием на свойства самих частиц, что способствует их транспорту;

приданием коллектору пылеулавливающих свойств.

Для осаждения аэрозолей, наиболее широко используют инерционные и электростатические силы. Соответствующие методы очистки именуются *инерционными* и *электростатическими*. Для обоих направлений возможны предварительные воздействия на свойства частиц, приводящие к росту действующих на них сил. В электрофильтрах частицы подзаряжаются при помощи коронного разряда. Применительно к инерционным методам важно увеличить массу частиц, что достигается посредством конденсации водяных паров, причем аэрозольная частица выступает в роли ядра конденсации.

Наиболее яркий пример свойств коллектора, способствующих пылеулавливанию, связан с рассмотрением фильтрации аэрозолей.

Инерционное осаждение частиц осуществляется в результате воздействия на них аэродинамического потока. Важным классом инерционных пылеотделителей являются циклоны. Частицы, вращаясь вместе с газом, подвергаются действию центробежных инерционных сил, способствующих их осаждению на внутреннюю поверхность циклона.

Казалось бы, интенсифицировать осаждение частиц можно увеличением центробежных сил, т. е. тангенциальной скорости газа. Но при этом возрастает от-

скок и срыв частиц пыли со стенок и возврат осажденной пыли в очищенный газ. Здесь проявляется общая трудность сухого инерционного пылеулавливания: интенсификация процесса осаждения лимитируется слабой адгезией частиц к сухой поверхности.

Более эффективно *мокрое пылеулавливание*, при котором частицы осаждаются на поверхность воды, что обеспечивает достаточно прочную фиксацию даже плохо смачиваемых частиц пыли. Главная задача состоит в том, чтобы привести частицы в соприкосновение с жидкостью. С этой целью воду диспергируют и элементарный акт пылеулавливания состоит в транспорте частиц на поверхность капли, обладающей гораздо большей скоростью седиментации.

Мокрые пылеулавливатели можно разделить на две группы. Для улавливания частиц размером более 2—5 мкм используют скрубберы (полые или с насадкой), мокрые циклоны, пенные и барботажные пылеустановки. Значительно усилить инерционное осаждение и, соответственно, обеспечить улавливание субмикронных аэрозольных частиц можно в скоростных пылеуловителях (трубах Вентури).

Пылинка, двигаясь вблизи капли, следует за движением газа, обтекающего последнюю (дальнее гидродинамическое взаимодействие), что затрудняет соприкосновение. Чем больше начальная скорость пылинки относительно капли, т. е. разность скорости капли и газового потока, тем больше ее начальный импульс, способствующий преодолению дальнего гидродинамического взаимодействия и движению частицы по прямой на поверхности капли. Таким образом, осуществляется осаждение капель субмикронного размера в скоростных пылеуловителях. Орошающая жидкость впрыскивается в горловину трубы под низким давлением и равномерно распределяется в виде жидкой завесы по поперечному сечению горловины. Запыленный газ протягивается с помощью вентилятора, обычно установленного после циклона. Двигаясь со скоростью в сотни или даже тысячу метров в секунду, газ разбивает жидкость на капли, которые лишь постепенно увлекаются воздушным потоком, так что сохраняется необходимая для инерционного захвата аэрозоля скорость движения капель относительно воздуха. Расход энергии на создание высокоскоростного потока в трубе Вентури очень высок, в то время как возможности конденсационного метода пылеулавливания не изучены и не использованы.

Механизм конденсационного метода пылеулавливания состоит в том, что за счет конденсации водяных паров трудноуловимый тонкодисперсный аэрозоль превращается в туман, капли которого размером ≈ 2—3 мкм осаждаются простыми методами. Конденсация паров на частицах наступает при пересыщениях выше критического, которое зависит от размера частиц и растет с их уменьшением. Но даже для частиц 0,01 мкм оно невелико и составляет лишь 1,1.

В промышленных условиях для конденсационного улавливания пыли газы, предварительно насыщенные водяными парами, охлаждают в теплообменниках смешения. С этой целью в скруббере распыляют холодную воду. Эффективность скоростных пылеуловителей возрастает, когда газы поступают в скруббер при точке росы. Это связано не только с конденсационным утяжелением аэрозольных частиц, но и с воздействием на движение последних теплового и диффузионного поля капли. В зависимости от того, испаряются или растут капли распыляемой жидкости, скорость

термо- и диффузиофореза (см. раздел XV.3) аэрозольных частиц может быть направлена к поверхности капли или от нее.

В электрофильтрах частицы подзаряжаются при помощи коронного разряда, создаваемого, например, между проволокой и окружающим ее цилиндрическим электродом. Вышедшие за пределы короны электроны соединяются с молекулами, образуя отрицательные ионы, которые в свою очередь осаждаются на аэрозольных частицах за счет их дрейфа в электрическом поле или диффузии. Поглотившая ионы частица приобретает движение в том же направлении и осаждается на цилиндрическом электроде, если время дрейфа частицы оказывается меньше времени ее пребывания в потоке, которое примерно равно отношению длины фильтра к скорости потока. Полного улавливания, однако, не достичь даже при умеренных скоростях, так как турбулентные пульсации замедляют перемещение некоторой доли частиц к электроду, а уже осевшие частицы иногда уносятся потоком.

Снижение кинетической устойчивости аэрозоля за счет специального выбора коллектора наиболее ярко проявляется при фильтрации. Коллектором пыли в этом случае является вся внутренняя поверхность фильтра, причем доставка тонкодисперсных частиц к поверхности коллектора достигается спонтанно, за счет броуновской диффузии. Гидродинамическое течение только снижает поглощение тонкодисперсных частиц, так как с ростом его скорости уменьшается время пребывания частиц в фильтре.

Качественно иным является механизм разрушения аэрозолей с более крупным размером частиц, так как при этом фильтрация реализуется за счет инерционных сил, и поэтому степень очистки растет с увеличением скорости потока.

Чаще всего элементом фильтрующего слоя является волокно. Чем меньше диаметр волокна, тем меньше то расстояние, которое должна преодолеть пылинка за счет действия инерционных сил, т. е. тем интенсивнее инерционное осаждение. Дальнее гидродинамическое взаимодействие не может воспрепятствовать сближению центра частицы с поверхностью волокна на расстояние a, чему соответствует «зацепление» их поверхностей.

Эффективность безынерционного столкновения частицы с волокном, как и в случае осаждения частицы из ламинарного потока жидкости на поверхность пузырька, пропорциональна $(a/R)^2$, т. е. выражается формулой (XVIII.2б), но с другим числовым коэффициентом. Поэтому она очень быстро растет с уменьшением радиуса волокна, что особенно важно, так как именно безынерционное осаждение, обусловленное эффектом зацепления, наиболее существенно для осаждения в фильтрах из тонких волокон частиц с размером порядка нескольких сотых микрометра, наиболее трудноуловимых.

Именно так решена эта труднейшая задача техники пылеулавливания Петряновым с сотр. на основе фильтрующих материалов с особо тонкими волокнами созданы совершенные аэрозольные фильтры, обеспечивающие высокую степень очистки от наиболее трудноуловимых аэрозолей. С помощью этих фильтров обеспечи-

вается решение наиболее ответственных задач в технологии пылеулавливания.

Рассмотрев основные методы разрушения аэрозолей, приведем только один пример, иллюстрирующий возможность предотвращения возникновения аэрозолей. Огромный вред наносят сернокислотные туманы, возникновение которых сопровождает различные технологические процессы. Как и всякие туманы, они возникают при пересыщении воздуха парами серной кислоты. Один из механизмов пересыщения связан с процессом смешения сернокислотного пара с холодным воздухом. При этом температура смеси оказывается ниже точки росы для серной кислоты и возникает тонкодисперсный трудноуловимый туман. Амелин разработал теорию пересыщения при смешении и обосновал меры предотвращения пересыщения, и, соответственно, тумана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Человек — «ходячий коллоид»
И. И. ЖУКОВ

Изучив основные теоретические закономерности, результаты многочисленных экспериментов и примеры, показывающие огромную роль дисперсных систем во многих научных направлениях и почти во всех отраслях народного хозяйства, можно более отчетливо и полно представить себе содержание курса. Изучение свойств реальных тел, представляющих собой дисперсные системы, невозможно без разработки теории поверхностных явлений в самом широком смысле (включая электроповерхностные явления, поверхностные структуры, взаимодействие тел между собой, с окружающей средой, с ПАВ, определяющие устойчивость дисперсных систем и др.). С другой стороны, теория поверхностных явлений становится плодотворной лишь в том случае, если она приложена к реальным дисперсным системам. Эта неразрывная связь и лежит в основе предмета — химии и физики поверхностных явлений в дисперсных системах.

В статье, посвященной современному состоянию коллоидной химии, одни из крупнейших зарубежных специалистов в этой области, Овербек (Нидерланды), пишет *: «Если даже считать коллоидную науку в ограниченном смысле — наукой о коллоидных дисперсиях, многие научные дисциплины так глубоко взаимосвязаны с ней, что в более широком смысле коллоидная наука изучает поверхности и границы раздела, мицеллярные агрегаты в растворах, мембранные явления и, по крайней мере, некоторые свойства полимеров.

Как чистая наука, наука о коллоидах привлекательна, поскольку дает много крайних примеров явлений, типичных для низко-

* *Overbeek I. Th. G.* — Chem. Brit., 1972, v. 8, № 9, p. 370—371.

молекулярных систем. Она помогает в понимании этих явлений, как хорошая карикатура часто лучше передает образ, нежели детальный портрет.

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

Как прикладная наука, коллоидная наука важна вследствие многочисленных промышленных и научных (например, биофизических и биохимических) приложений. Однако, коллоидной наукой в какой-то мере пренебрегают в обучении и научных исследованиях. Мы знаем лишь несколько центров на Западе (в СССР положение лучше), где она еще пользуется признанием. Это очень печально, поскольку многогранность коллоидной науки, связующей отдельные дисциплины, делает ее идеальной основой для обучения студентов, которые должны учиться общению с людьми, специализирующимися в других областях, и быть способными соединять многообразие методов и знаний для решения различных проблем».

Столь длинная цитата приводится не только для утверждения огромного научного и практического значения коллоидной химии, поскольку оно очевидно и в доказательствах не нуждается, но и потому, что она включает оценку высокого уровня советской науки в этой области, который необходимо неустанно поддерживать.

В курсе сделана попытка дать очерк свойств дисперсных систем путем последовательного усложнения и конкретизации — от наиболее общих свойств поверхностного слоя, через учение о поверхностных силах и ориентации к явлениям адсорбции, электроповерхностным явлениям, необходимым для понимания устойчивости, и далее — к проблемам разрушения дисперсных систем и образования структур в системах различного типа.

На основе этих общих позиций рассмотрены свойства важнейших классов дисперсных систем (золи, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли, ВМС и их растворы, коллоидные электролиты).

В процессе изложения мы старались установить связи и общие закономерности для различных явлений и систем с тем, чтобы выявить как можно полнее единство предмета, цельность физико-химической дисциплины, изучающей дисперсные системы и поверхностные слои. Эти слои на границах раздела фаз, обладающие особыми свойствами, являются той «ареной», где происходит взаимодействие реальных тел между собой и со средой, их окружающей.

Взаимодействие тел изучается всеми направлениями естествознания. Не случайно, поэтому, что коллоидная химия является пограничной наукой в более общем смысле, соединяя, как в фокусе, и взаимосвязывая различные отрасли знания. И каждый новый успех коллоидной химии способствует прогрессу в развитии других дисциплин, в том числе науки будущего — экологии.

Наш век, называемый часто космическим, а также — веком атома и полимера, может быть с неменьшим правом назван веком развития пограничных областей знания. И здесь коллоидной химии, несомненно, принадлежит одна из ведущих ролей в общем прогрессе естествознания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жуков И. И.* Коллоидная химия. Т. 1. Суспензоиды. Л.: Изд-во ЛГУ, 1949. 324 с.
2. *Григоров О. Н.* (ред.). Руководство к практическим работам по коллоидной химии. 2-е изд. М., Л.: Химия, 1964. 332 с.
3. *Григоров О. Н., Козьмина З. П., Маркович А. В., Фридрихсберг Д. А.* Электрокинетические свойства капиллярных систем. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 352 с.
4. *Шелудко А.* Коллоидная химия. М.: ИЛ, 1960. 332 с.
5. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
6. *Адам Н. К.* Физика и химия поверхностей. М., Л.: Гостехиздат, 1947. 552 с.
7. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
8. *Измайлова В. Н., Ребиндер П. А.* Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. 268 с.
9. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948. 849 с.
10. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: ИЛ, 1962. 290 с.
11. *Моррисон С. Р.* Химическая физика твердых поверхностей. М.: Мир, 1980, 488 с.
12. *Ребиндер П. А.* Избранные труды. М.: Наука, 1978—1979. Т. 1 и 2.
13. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1976. 416 с.
14. *Кокотов Ю. А., Пасечник В. А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
15. *Кройт Г. Р.* (ред.). Наука о коллоидах. М.: ИЛ, 1955. Т. 1. 416 с.
16. *Григоров О. Н.* Электрокинетические явления. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. 196 с.
17. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976. 328 с.
18. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 352 с.
19. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
20. Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979. 236 с.
21. *Зонтаг Г., Штренге.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973. 451 с.
22. *Ефремов И. Ф.* Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 192 с.
23. *Бибик Е. Е.* Реология дисперсных систем. Л.: Химия, 1981. 172 с.
24. *Яминский В. В., Пчелин В. А., Амелина Е. А., Щукин Е. Д.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.: Химия, 1982. 184 с.
25. *Фукс Н. А.* Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 352 с.
26. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества; свойства и применение. Л.: Химия, 1975. 248 с.
27. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.
28. *Тагер А. А.* Физико-химия полимеров. М.: Госхимиздат, 1968. 528 с.
29. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
30. *Шварц А., Перри Д., Берч Дж.* Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М.: ИЛ, 1966. 555 с.
31. *Шинода К. и др.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: ИЛ, 1966, 320 с.
32. *Миттел К.* (ред.). Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир, 1980. 598 с.

УКАЗАТЕЛИ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН И СОКРАЩЕНИЙ

A — молекулярная площадь;
A — площадь поперечного сечения молекулы; константа Гамакера;
$\mathcal{A}$ — мольная площадь;
$\mathcal{A}_0$ — собственная площадь 1 моль;
D — коэффициент диффузии;
E — гравитационный потенциал; эффективность столкновений (сечение захвата); потенциал течения;
E_a — энергия активации;
$\mathcal{E}$ — поверхностная энергия; адсорбционный потенциал;
G — энергия Гиббса;
I — ток течения; интенсивность светорассеяния;
K_m — коэффициент полидисперсности;
M_d — частичная масса;
M_w — средневзвешенная масса;
M_N — среднечисловая масса;
Q_a — теплота адсорбции;
R — коэффициент селективности; радиус кривизны;
S^s — поверхностная энтропия;
$T_{кр}$ — критическая температура;
T_g — температура стеклования;
T_f — температура текучести;
$\mathfrak{T}$ — период коагуляции;
U^s — поверхностная энергия;
U_i — подвижность;
$V_к$ — коагулирующая способность противоиона;
W — коэффициент замедления коагуляции (фактор устойчивости);
W — работа;
W_a — работа адгезии;
W_c — работа когезии;
X — напряженность электрического поля;

a — радиус частицы; радиус капилляра;
d — плотность частицы;
d_0 — плотность среды;
f_π — коэффициент сжимаемости;
g — поверхностная активность;
h — высота капиллярного поднятия;
$h_{1/2}$ — характеристическая высота;
k_s — удельная поверхностная проводимость;

k — удельная электропроводность жидкости;
n_i — число переноса иона;
n_i^s — избыточное число молей в поверхностном слое;
r — радиус поры; радиус частицы;
s — площадь поверхностного слоя;
s_0 — удельная поверхность;
t_r — время релаксации;
t_0 — толщина монослоя;
v — объем частицы; скорость коагуляции;
$\bar{v}$ — парциальный мольный объем;
v_m — предельный объем адсорбата в монослое;
w — коэффициент гидродинамического (вязкостного) сопротивления среды; пористость;
x — адсорбция (поверхностный избыток) на 1 г;
x_m — предельное количество адсорбата в монослое;
$\overline{\Delta x}$ — средний сдвиг частицы;
Γ_i — адсорбция (поверхностный избыток), моль/см^2;
Γ_∞ — предельная адсорбция;
Π — расклинивающее давление;
Φ — адсорбционный потенциал иона;

α — коэффициент эффективности; степень набухания;
β — коэффициент структурного сопротивления;
γ — число молекул на 1 см^2 поверхностного слоя;
δ — толщина поверхностного слоя;
ζ — электрокинетический (дзета-) потенциал;
θ — краевой угол; доля адсорбции;
υ — электрофоретическая подвижность;
η — коэффициент вязкости;
η_0 — плотность поверхностного заряда;
η^* — пластическая вязкость;
$\varkappa$ — парамегр Дебая (обратная толщина ионной атмосферы);
λ — длина свободного пробега; длина волны;
ν — частичная концентрация;
π — поверхностное давление;
ρ — объемная плотность заряда;
σ — удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение);
τ — время адсорбции; напряжение сдвига;
τ_d — предельное динамическое напряжение сдвига;
τ_s — предельное статическое напряжение сдвига;
φ — потенциал;
φ^* — потенциал растекания;
φ_i — объемная доля дисперсной фазы;
$\Delta\varphi$ — межфазный скачок потенциала;
ψ — потенциал относительно глубины объемной фазы;
$\Delta\psi_{\text{Дон}}$ — потенциал Доннана;

БЭТ (теория) — Брунауэр — Эммет — Теллер;

ДЛФО (теория) — Дерягин — Ландау — Фервей — Овербек;
ПЛАВМ (кювета) — Покельс — Лэнгмюр — Адам — Вильсон — Мак-Бен;
БГВ — ближнее гидродинамическое взаимодействие;
ГЛБ — гидрофильно-липофильный баланс;
ВМС — высокомолекулярное соединение;
ДГВ — дальнее гидродинамическое взаимодействие;
ДЭС — двойной электрический слой;
ИДМ — индуцированный дипольный момент;
ИЭТ — изоэлектрическая точка;
ККМ — критическая концентрация мицеллообразования;
НМС — низкомолекулярное соединение;
ПАВ — поверхностно-активное вещество;
ПИ — потенциалопределяющий ион;
ТНЗ — точка нулевого заряда;

Дисперсии: М/В — масло в воде; В/М — вода в масле;
Фазы: Г — газообразная; Ж — жидкая; Т — твердая.

Авдеева 218
Адам 88
Адамсон 126
Антонов 53
Афанасьев 102
Ахмедов 316

Баканов 290
Банкрофт 282
Баран 343
Барковская 213
Барковский 214
Батраков 155
Беер 41
Белинская 173
Бейльби 124
Березин 327
Березкина 150
Беринг 161
Берцелиус 19
Бибик 276
Бикерман 214
Бингам 267
Блоджетт 106
Бодримон 19
Больцман 29, 36, 91, 183
Большакова 213
Бор 132
Борщов 20
Бредиг 23
Бренстед 130
Бреслер 102
Бродская 104
Броун 27
Брунауэр 117, 138, 145, 147
Бунгенберг де-Йонг 247
Бус 198, 223
Бушмакин 285

Ван-дер-Ваальс 94, 132, 134, 155, 242
Вант-Гофф 31
Вейлер 269
Беймарн 21, 25
Вернер 135
Вильсон 88
Вирсема 223
Власенко 42
Войтылов 226
Воюцкий 21

Габуда 302
Гамакер 242
Гардн 223, 236, 245, 247, 280
Гаркинс 152, 154, 282
Гартлн 317, 322
Гедройц 18, 21, 174, 177
Гельмгольц 48, 181, 187, 189, 194, 195, 203, 209

Генри 82, 149, 198, 206
Герасимова 214
Гиббс 15, 20, 29, 45, 51, 66, 73, 78, 85
Глазман 246
Голикова 247, 254
Грановский 200
Григоров 18, 23, 197, 204, 210, 217
Грим 225
Громеко 21
Грэм 19, 20, 26, 187, 246
Гуггенгейм 45
Гуи 179, 182, 185, 188, 214, 220
Гук 53
Гурвнч 21, 79
Гюйгенс 39

Дамаскин 155
Дворниченко 256
Дебай 132, 188, 241
де Бур 119, 149, 153, 155, 156
Дерягин 104, 162, 212, 225, 234, 253. 260, 276, 288, 290, 334, 336
Доннан 93, 308, 311, 313
Дорн 193
Дубинин 141, 150, 161
Дудкина 213
Думанский 21, 37
Духин 44, 198, 212, 225, 226, 255, 256, 336
Дьюк 43
Дюкло 78, 236
Дюпре 56

Ермакова 219, 349
Ершова 105
Есин 183
Ефремов 245
Еченстова 105

Жарких 213
Жаров 331
Жигмонди 42, 144
Жуков А. 205
Жуков И. 17, 18, 21, 210, 217, 285
Жюрен 63

Зидентопф 42
Зольнер 225
Зонтаг 101
Зорин 105

Измайлова 103, 249
Ильин 133, 134

Каргин 17, 21, 69
Квинке 192
Кельвин 65, 149, 272

Кибирова 204
Кизом 132
Киркwуд 135
Киселев 104, 111, 112, 136, 148
Китченер 245
Клаузинг 122
Конвей 311
Кротов 218, 288
Кротова 204
Крюков 210
Куни 104, 229

Лабруст 99
Лавров 200, 276, 331
Ламберт 41
Ландау 241
Лаплас 36, 61
Левичев 331
Левашова 204
Ле-Шателье 75
Ликлема 187, 209
Липатов 21
Липпман 179, 180
Липшиц 213
Ловиц 19
Ломоносов 19, 41
Лондон 132, 134, 242
Лукирский 105
Льюис 130
Лэнгмюр 79, 84, 88, 119, 137, 147, 155, 186, 229, 245, 253, 315

Майерс 161
Майзель 288
Мак-Бен 69, 77, 88, 317, 323
Макеева 218
Максвелл 29, 269
Марангони 288
Маркина 326
Марков 183
Маркович 217
Мартинек 208, 327
Мартынов 249, 253
Матерова 176
Матиевич 246
Мах 28
Менделеев 20
Минц 338
Миркин 229
Морачевский 324
Муллер 245, 249, 253
Мусабеков 107
Мюллер 135, 236

Недялков 324
Нерпин 245
Никольский 83 175, 176

Овербек 198, 209, 223, 240, 253
Овчаренко 316
Оже 127

Омарова 314
Онзагер 229, 253, 304
Опарин 304
Орр 135
Оствальд 28, 69, 236

Папков 69
Парк 43
Пасынский 102
Перрен 29, 36, 194
Перцов 229
Песков 21, 230
Петрий 155
Платиканов 324
Плиний 90
Плутарх 90
Покельс 88
Поляни 140
Попков 214
Пуазейль 196, 265
Пуассон 183, 194, 201, 241

Рабинович 236
Ребиндер 10, 21, 76, 103, 165, 169, 229, 249, 251, 259, 273, 326
Рейнольдс 268
Рейсс 19, 196
Реут 261
Роговин 69
Рудакова 226
Рукенштейн 225
Русанов 70, 104, 229, 288, 331
Рэлей 39, 40, 96

Саксен 206
Сасидар 225
Сахаров 150
Сведберг 23, 37, 41
Сегалова 263
Сельмн 19, 67
Семенов 204
Сергеева 103
Серпинский 161
Сидорова 187, 214, 218, 219, 324, 349
Смирнов 200
Смолуховский 29, 194, 203, 205, 209, 227, 237
Соболев 163
Соболевский 262
Спартаков 226
Стоилов 44, 226
Стокс 35, 290
Сторонкин 46
Стрит 204
Сутягин 218

Талмуд 102
Тарасевич 316
Теллер 117, 145, 147
Тизелиус 199
Тиндаль 38, 93

Титов 21
Тихомолова 197
Толстой 44, 226
Томсон 65, 149
Трапезников 99, 251, 263
Траубе 78, 86, 165, 316, 317
Тропш 131

Уайт 210
Ульберг 256
Усьяров 261

Фарадей 8, 20, 27
Фервей 240
Фик 33, 238
Фишер 131
Флори 306
Фокс 306
Фольмер 94, 95, 123, 229, 253
Франклин 90
Фрейидлих 92, 137, 164, 208, 236, 245
Френкель 121
Фридрихсберг 18, 187, 204, 205, 214, 217, 218, 219, 349
Фрумкин 21, 92, 155, 179, 183, 209, 292
Фрэнс 253
Фукс Г. 107, 260
Фукс Н. 21, 239, 248

Харди 107
Харкинс 76
Хилл 155
Ходаков 22
Хюккель 155, 188

Цвет 21, 166
Цветков 44
Цвиккер 149
Цыгир 217

Чернобережский 107, 247, 254, 314
Чураев 104, 105, 162, 163, 265
Чэпмен 182

Шведов 21, 267
Шелудко 44, 288
Шенкель 245
Шиллер 276
Шилов 21, 226, 255
Шишковский 21, 79, 86
Шоттки 126
Штаудингер 305
Штери 184, 186, 207, 208, 214, 220, 323
Шульце 232, 233, 236, 245, 247, 280

Щигловский 205
Щукин 229, 249, 253, 260, 263, 273

Эйнштейн 29, 33, 238, 265, 291, 304
Эммет 117, 145, 147, 161
Эстрела-Льопис 255

Юнг 55, 57, 61
Юра 152, 154

Янклович 107
Яцимирский 327

Adamson A. W. 105
Bishop F. L. 124
Blodgett K. B. 106
Boyle P. 311
Conway E. P. 311
de Vit J. 246
Ehert R. C. 106
Exerowa D. 288
Grim E. 225
Harkins W. D. 152
Jura G. 152
Kitchener I. A. 245
La Mer V. K. 252
Liklema J. 209, 246
Matijvić E. 208
Mitchell D. I. 104
Ninham B. M. 104
Overbeek Th. G. 209
Pailthorpe B. A. 104
Ruckenstein E. 225
Sasidhar V. 225
Scheludko A. 288
Schenkel I. H. 245
Sollner R. 228
Street N. 204
Volmer M. 94
Zettlemoyer A. C. 104

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбция 110
Автоадсорбция 162, 163
Агрегация 238
  время жизни агрегатов 231
Адагуляция 247
Адгезия 56, 108, 164, 260
Адсорбат 109, 136
Адсорбент 109, 115, 140
Адсорбционное
  ион-дипольное взаимодействие 134
  понижение прочности 273
Адсорбционно-сольватный
  барьер 231, 236, 249
  слой 249
Адсорбционные
  места, число 84
  силы 111, 123, 163
  центры 117, 126
Адсорбционный
  заряд 214
  слой 113, 114
Адсорбция 72
  абсолютная 48
  активированная 117
  время 120, 138
  вторичная 172
  доля 138, 155
  изотерма 79, 80, 137, 144, 155
  критерии теории 138
  механизм 119
  обменная 175
  отрицательная 182
  положительная 182
  предельная 79, 81
  работа 84, 149, 186
  сверхэквивалентная 233
  специфическая 169, 180, 206, 214
  физическая 110
  химическая 110
Активатор 59
Активность
  адсорбционная 86
  поверхностная 86
Активные угли 9, 21, 142, 158
Аметист 41
Амомогель 115, 158
Аэрозоль 13, 289
  агрегативная устойчивость 289, 351
Аэрозоль
  диспергационный 289
  конденсационный 289
  методы разрушения 294, 351
  осаждение 352
Аэросил 115, 158

Барьер
  адсорбционно-сольватный 236, 249
  структурно-механический 256, 282
  электростатический 231
Биопотенциал 204, 217, 314

Везикула 322
Волны, методы гашения 90, 103
Взвеси 12
Взаимодействие
  адгезионное 242
  когезионное 242
Высаливание 303

Гель 7, 251, 301
Гетерокоагуляция 247, 334
  взаимная 336
  ортокинетическая 335
Гидрозоль 13, 23
Гидрофильно-липофильный баланс 281
Гиперфильтрация 26, 219
Глины 115
Граница скольжения 206
Графои 115
Груит 18
Гуммиарабик 20

Давление
  капиллярное 62
  поверхностное 88, 91, 88, 96
  расклинивающее 234, 273, 288
Двойной электрический слой 167, 168, 171
Двумерные
  газы 89, 91, 93, 96, 122, 153
  жидкости 93, 153
  пленки 156
  растворение 90, 228
  твердое тело 94
  фазовые переходы 102
Дезагрегация 244, 252, 254

Депрессор 59
Десорбция 81
Диализ 20, 26
Дилатансия 268, 277
Диполофорез 225, 334
Дисперсионный анализ 35
Диспергирование самопроизвольное 228, 300
Дисперсная система
гетерогенная трактовка 9, 213, 229
гомогенная трактовка 9, 213, 229
жидкопластическая 272
лиофилизированная 230
лиофильная 15, 228
лиофобная 15, 228
реология 263, 272, 276
структурирование 245
структурно-механические свойства 263
твердообразная 268
твердопластическая 272
упругопластические свойства 263
устойчивость 104, 284, 315
Дисперсная фаза, образование зародышей 25, 293
Дисплеи 200
Диссоциация поверхностная 167
Дифильность 317
Диффузнофорез 224, 225, 227, 256
Диффузия поверхностная 125

Жидкость нитемицеллярная 202

Закон
Больцмана 36, 85, 91, 182
Генри 82, 149
Гука 52, 264
Дерягина (шестой степени) 246
Ламберта — Беера 41
Стокса 33
Эйнштейна 265, 304

Иглофильтр 196
Избыточная проводимость 216
Изопроводимость 213
Изотермическая перегонка 65, 231, 253, 279, 287
Изоэлектрическая точка 169, 180, 207, 225, 250, 303
Индуцированный дипольный момент 223, 255
Ионная микроскопия 43
Ионный обмен 172
Ионоселективность 176, 216
Ионофорез 217

Капиллярная
конденсация 161
сверхпроводимость 214
Капиллярное поднятие 63, 64
Кнзельгур 117, 131

Коагель 257, 274
Коагулирующая способность 233
Коагуляты 231
Коагуляция 231
адгезионная 247
адсорбционная 233, 243, 253
быстрая 237
взаимная 247
градиентная 341
зоны 232
контактная 341
концентрационная 243, 253
медленная 237, 239, 249
орто-перикинетическая 335
порог 232, 245, 258, 303
скорость 237
электролитами 236
Коалесценция 231, 280, 282
Когезия 56, 129
боковая 94, 95
работа 228, 230
Колларгол 67, 251
Коллектор 59
Коллигативные свойства 27
Коллоидное состояние 9
теории 10
растворная 254
суспензионная 254
Коллоидные системы
осмотические свойства 30, 31
структурные единицы 17
электрооптические свойства 226
Коллоидные электролиты 307, 320
Коллоиды молекулярные 16, 294
Конденсационные структуры 275
Контракция 299
Краевой угол 55, 230
Кремнезем 130
Кривая
потенциальной энергии 117, 243, 255
сжатия 93, 96, 103, 152
характеристическая 141, 150
электрокапиллярная 180
Ксерогель 109
Коэффициент
активности двумерный 95
диффузии 33
замедления коагуляции 248
объемной сжимаемости 98, 153
полидисперсности 304
растекания 57, 89
структурного сопротивления 213
эффективности 211

Лиозоль 24
Лиотропный ряд 174, 303
Лиофильности критерий 228, 229

Макропора 162

Межфазные
натяжение 53
пленка 336
поверхность 9, 10
скачек потенциала 167, 208
Мезопоры 161
Мембрана 7
биологическая 102, 250, 327
диамическая 347
ионоселективная 216
клеточная 18, 102, 311
электрохимически активная 216
Мембранный потенциал 218, 224
Метод Вейлера — Ребиндера 269
Метод
вызванной поляризации 218
локальиого взаимодействия 129
избытков 45, 164, 168, 234
получения
пен 286
эмульсий 279, 285
разделения суспензий 332
разрушения
аэрозолей 294
эмульсий 285
скачка потенциала 97, 100
слоя конечиой толщины 45, 81
Метод определеиия
времени адсорбции 120
дзета-потенциала 195, 203
количества адсорбата 136
молекулярной массы 31, 37, 95, 304
плотности позерхностиого заряда 176
поверхиостиого
давления 88
иатяжения 62
потенциала Доннаи 313
работы адсорбции 85
размера молекул 42, 82, 96
размера частицы 34
удельиых
поверхиости 148, 149, 155, 160
поверхиостного заряда 176
числа Авогадро 36
Микропоры 161
Микрофаза 16
Микрофильтрация 333
Микрофлотация 338
Мицелла 307, 317
крнтическая концентрация образоваиия 317
масса 317
обратная 325
строение 322
число агрегации 317, 320, 322
Мицеллярный
катализ 327
эмульсия 328
Модификатор 259
Молекулярные сита 122, 159
Мономолекулярный слой 80, 90
заполнеиие 147
толщина 82
Мультимолекулярный слой 106
Мыла 15, 78, 177, 282, 284

Набухание 299
Надмолекулярные коллоидные образования 17
Натяжение
поверхностное 179
пограничное 53
Нерастворимые растворы 101

Обменный комплекс 173, 174, 177
Объемиая плотность заряда 182
Оже-спектроскопия 127
Опалесценция 38
Органозоль 13, 23, 41
Ориентация адсорбированных молекул 11, 39, 79, 97
Ориентированные макроструктуры 11, 105, 108
Осмос
в коллоидных системах 30, 31
капиллярный 224, 227
обратный 26, 219, 347
работа 73, 77
Очистка сточных вод 19, 334 и сл.

Пены
дисперсиость 286
кииетическая устойчивость 286
кратность 286
методы получения 286
Пептизация 252
Периодические коллоидиые структуры 245
Пластификатор 274, 298, 315
Плеика
агрегатное состояние 99
газообразная 93
газообразно-растянутая 96, 153
жидко-растянутая 94, 99, 153
жидкостянутая 94
конденсированиая 94, 97, 153, 323
межфазиая 336
методы исследования 91, 92
многокомпоиентиая 102
толстая 287
тонкая 287
упругая 51
черная 287, 324
Плоскость наибольшего приближения 185
Поверхностиая
активность 78
диссоциация 167, 170, 207
подвижность 122

Поверхностная
пленка 91, 100
проводимость 209, 211, 219
фаза 45
энергия 10, 52
Поверхностное
давление 88, 91
напряжение 125
натяжение 51, 125, 179
Поверхность 9, 10
методы исследования 126
натяжения 62
раздела фаз 9
разделяющая 47, 48, 74
разрыва 45
степень заполнения 114, 116
удельная 128, 160
эквипотенциальная 191
Поверхностные
избытки 47, 164, 168
Поверхностный слой
заряд 176, 180, 185, 189
состав 47
структура 80, 165
Поверхностно-активные вещества 75 78, 181
Поглощающая способность 175
Пористость 21, 157
Поромер 157
Потенциал
адсорбционный 140, 185, 207, 246
границы скольжения 191
дзета- 191
диффузионный 224
межфазный 167
мембранный 218, 224
оседания 193, 205
поверхностный 150, 242
течения 192, 201
электрокинетический 191
Почвы 18
Правило
Антонова 53
Ребиндера 165
Траубе 78, 86, 165, 316, 317
Шульце—Гарди 232, 233, 245, 280
Правило
осадка Оствальда 69
фаз 8, 68, 161
Прилипание 108
Протаргол 251
Пылеулавливание 353
Пыль 289

Равновесие
пептизационно-коагуляционное 252
седиментационно-диффузионное 35
электрофорезо-диффузионное 346
Разрушение дисперсных систем 255
Реадсорбция 131
Релаксация 266, 269, 297
время 270, 272, 297
Реология дисперсных систем 272
Рубии 41

Сажа 158
Самосорбция 308
Сапфир 41
Седиментационный анализ 35
Сечение захвата 337
Силикагель 117, 122, 131, 159
Синерезис 302
Система
высокодисперсная 8
свободнодисперсная 7, 14
связнодисперсная 7, 14, 209
Ситаллы 21
Скленвание 108
Слой
Бейльби 124
Гельмгольца 187
Шиллера 276
Штерна 208, 214, 323
Слой
граничный 102
диффузионный 221
диффузный 185, 193, 195, 208
плотный 185, 187
пристенный 214
Смазывающая способность 105, 107
Смог 289
Солюбилизация 325
Сорбция 111, 139
Стабилизация 25, 232, 250
Структура
коагуляционная 259, 262
конденсационная 259, 262
периодическая коллоидная 276
твердообразная 259
Структурирование 25, 258
Студни 8, 17, 172, 250, 301, 308
Супермикропоры 161
Суспензия 8, 13, 332
Суспензоид 16

Тактоид 276, 304
Текучесть 265
Термопреципитация 290
Термофорез 290
Тиксотропия 275, 276, 301
Ток
оседания 205
течения 201
Точка нулевого заряда 180, 183
Туман 289
Ультрафильтрация 26
Упругопластические свойства 296
Уравнение
Брунауэра — Эммета — Теллера 145, 147
Ван-дер-Ваальса 94, 132, 155

Уравнение
Гаркинса — Юра 153
Гельмгольца — Смолуховского 195, 203, 209
Генри 149, 198
Гиббса 73, 76, 77, 87, 152, 161
Гиббса — Гельмгольца 52, 112
Гуи — Чэпмена 184
Доннана 309
Дубинина 141
Дюпре 56
Жюрена 63
Ильина 133
Кеинингема 290
Киселева 112
Клаузинга 122
Конвея 311
Липпмана 180
Лэнгмюра 81, 83, 87, 138, 144, 156, 165
Никольского 175
Орра 135
Пуазейля 265
Пуассона 183, 194, 201
Релея 39, 41
Стокса 33
Томсона-Кельвина 65, 149, 293
Фольмера 95
Фрейндлиха 137, 164
Френкеля 121
Фрумкина 155
Хилла — де Бура 155
Шишковского 86
Штерна 186
Эйнштейна 33, 238, 265
Эйнштейна — Смолуховского 29
Уравнение
динамики адсорбции 120
изменения энергии системы 49, 50
капиллярной конденсации 149
мембранного равновесия 309
расклинивающего давления 295
скорости
движения фронта 34
уменьшения числа частиц при коагуляции 238
хемосорбции 116
состояния поверхностного слоя 47, 49, 88, 234
Устойчивость коллоидных систем
агрегативная 230, 231, 331
седиментационная 230, 331
фазовая 230
Устойчивости
зоны 237
период 238
фактор 248

Фаза мезоморфная 323
Фазовый переход 66, 296
Физико-химическая механика 263
Флеш-десорбция 128
Флокулянт 342
Флокуляция 252
Флотация 57, 60, 332

Хемосорбция 116, 169
активированная 117

Цеолит 158

Шабазит 144
Шлирен-метод 37

Эластичность 271
Электродиализ 26, 217
Электрокинетический заряд 214
Электрокоагуляция 255, 344
Электроосмос 192, 196, 344
Электроосмотические
подвижность 197, 323
поток 202
скорость 199
Электрофореграмма 199
Электрофорез 192, 231, 344
Электрофоретические
подвижность 197, 323
торможение 198
Эллипсометрия 92, 105, 315
Эмульгатор 280, 282
Эмульсия
высококонцентрированная 285
концентрированная 280
критическая 281
обратная 279
обращение фаз 283
прямая 279
Эмульсол 281
Эффект
Дорна 193
Есина — Маркова 183
Марангони 288
Ребиндера 273
Тиндаля 39, 92
Эффект
баллоэлектрический 292
золь-концентрационный 314
ориентационный 132
релаксации 198, 227
суспензионный 314
электрогидравлический 23
электроориентационный 226

Отсканировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru