

Самаркандский государственный университет

Химический факультет

Кафедра физической химии и химической экологии

Васина С.М., Широва С.А.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
ЧАСТЬ 1

Свойства и получение дисперсных систем

Методическое пособие

Самарканд 2011

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	5
2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....	12
2.2. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ.....	20
2.2.1. Диспергационные методы получения лиозолей.....	21
2.2.2. Конденсационные методы получения лиозолей.....	26
2.2.3. Получение золей методом пептизации.....	32
2.2.4. Строение мицелл.....	36
2.2.5. Очистка коллоидных систем.....	40
2.3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....	43
2.3.1. Броуновское движение.....	43
2.3.2. Диффузия в коллоидных системах.....	44
2.3.3. Осмотическое давление.....	46
2.3.4. Седиментационная устойчивость.....	48
2.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....	50
2.4.1. Рассеяние света.....	50
2.4.2. Абсорбция света.....	52
2.4.3. Оптические методы исследования.....	52
2.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....	54
2.5.1. Электрокинетические явления.....	54
2.5.2. Строение ДЭС.....	56
2.5.3. Влияние различных факторов на дзета-потенциал.....	60
2.5.4. Электрофорез и электроосмос.....	62
2.5.5. Методы определения электрокинетического потенциала.....	65
2.5.6. Практическое использование электрокинетических явлений.....	66
2.6. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	67
2.6.1. Возникновение и особенности структур в коллоидных системах.....	69
2.6.2. Вязкость истинных и коллоидных растворов.....	72
2.6.3. Определение вязкости жидкостей.....	75
2.6.4. Зависимость эффективной вязкости коллоидных систем от	

скорости течения.....	77
2.6.5. Структурная вязкость.....	78
3.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	80
3.1. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	80
3.2. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	110
3.3. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ.....	115
3.4. СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КУРСА КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ.....	125
3.5. СЛОВАРЬ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ.....	130
3.5.1. Общие понятия и определения.....	130
3.5.2. Двойной электрический слой. электрокинетические явления.....	132
3.5.3. Структурообразование.....	135
3.5.4. Молекулярно-кинетические и оптические свойства.....	136
3.6. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РЕФЕРАТОВ.....	138
4. ЛИТЕРАТУРА.....	140

ВВЕДЕНИЕ

Растущие общественные требования к подготовке высококвалифицированных специалистов, людей творческих и инициативных, вызывают необходимость совершенствования учебно-методической работы в вузе.

В последние годы совершенствование организаций учебно-методической работы направлено на подготовку специалиста широкого профиля, т. е. Специалиста ясно представляющего какие цели и задачи выдвинуты перед обществом и какие средства обеспечивают их достижение.

В основу современных методов обучения положена активная мыслительная деятельность студентов. Активные методы обучения не отменяют существующих традиционных методов. При этом особое внимание уделяется самостоятельной подготовке студентов, виды которой очень разнообразны. Однако каждая учебная дисциплина вносит в многообразие самостоятельной работы свою специфику и только разработка структуры самостоятельной работы по каждой дисциплины позволяет решать вопрос о структуре всей самостоятельной работы в вузе.

Коллоидная химия первоначально была лишь главой физической химии. Со временем эта дисциплина чрезвычайно разрослась и стала вполне самостоятельной наукой, со своим кругом идей, лежащих в основе толкования экспериментальных фактов. Поэтому коллоидная химия является в большой степени наукой экспериментальной. Для овладения ею не достаточно только теоретической подготовки, знания идей и законов этой науки. Необходимо также приобретение навыков экспериментального исследования, что требует освоения современных приборов, умение обработать результаты эксперимента и сделать соответствующие выводы и заключения.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Практическое использование дисперсных материалов и связанных с ними процессов и поверхностных явлений, было известно в первоначальной ремесленной химии еще во времена глубокой древности, отстоящие от нас на тысячелетия и относящиеся к древней культуре Индии, Китая, Египта, Греции и других стран (краски и окрашивание тканей, керамика и глазури, цветное стекло, изготовление мыл и др.).

Однако свою историю коллоидная химия отсчитывает с 1861 года, с открытия Т.Грэмом коллоидных растворов. Коллоидами Грэм назвал вещества, которые образуют водные растворы с клееподобными свойствами и не проходят через полупроницаемые перегородки - мембраны. По-гречески *колла* означает клей, *эйдос* означает вид.

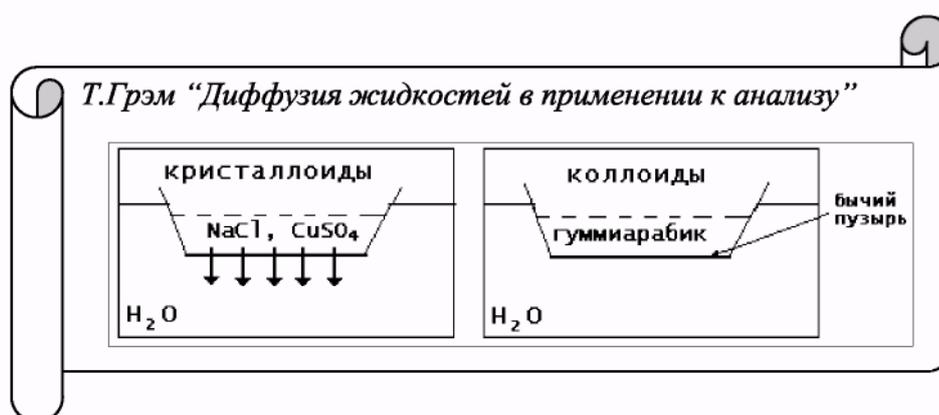
В коллоидных растворах мельчайшие частицы вещества образуют одну фазу, а среда, в которой они находятся,- другую. Вещества, дающие молекулярные или ионные растворы, Грэм назвал кристаллоидами. Эти вещества, как писал Грэм в своей работе *«Диффузия жидкостей в применении к анализу»*, не задерживаются мембраной.

Далее следовал "химический" период развития коллоидной химии, и до конца XIX в. усилия исследователей были направлены на синтез различных коллоидов - неорганических, органических, белковых. Уже к 1910 году было известно несколько методов получения хлорида натрия - типичного «кристаллоида» в коллоидном состоянии в органических средах. Позднее П. Веймарн получил более 200 зелей из типичных кристаллоидов. Таким образом, стала понятна условность названия «коллоиды» и пришло понимание того, что большинство веществ могут быть получены в коллоидном, т.е. дисперсном состоянии, которое обеспечивает появление специфических свойств. *Все это позволило говорить о коллоидном*

состоянии вещества как о всеобщем состоянии материи, промежуточном между молекулярным (атома, иона, молекула) и (разовом (макротела)). Важно понимать, что свойства вещества в коллоидном состоянии определяет не их природа, а размер частиц.

Исследования зависимости свойств систем от размера частиц составили содержание следующего этапа в развитии представлений об объектах коллоидной химии. Главным результатом этого этапа явился вывод о том, что к признакам объектов коллоидной химии относится не только дисперсность, но и гетерогенность (многообразность).

В начале XX в. в коллоидную химию вошли идеи и методы физики и физической химии. Они быстро привели к фундаментальным открытиям: установлена гетерогенная природа коллоидных растворов; открыто седиментационно-диффузионное равновесие в суспензиях и эмульсиях; разработан метод измерения размера высокодисперсных частиц и макромолекул с помощью ультрацентрифуг; создана кинетическая теория адсорбции и строения адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ. В сочетании с термодинамикой поверхностных явлений Гиббса эти работы составили теоретический фундамент коллоидной химии.



Современная коллоидная химия - своеобразная пограничная область знания. Тесные контакты с другими науками способствовали созданию экспериментальной базы, объединяющей собственные, исторически сложившиеся, и современные методы исследования, заимствованные из

других наук.

Классические коллоидно-химические методы исследования:

Определение поверхностного натяжения, в частности, методом наибольшего давления пузырьков, определение поверхностного давления, ультрамикроскопия, диализ, ультрафильтрация, дисперсионный анализ, порометрия, рассеяние света и др.

Методы исследования, заимствованные из других наук:

Рентгенофазовый анализ, всевозможные спектральные методы (ЯМР, ЭПР, оптическая, УФ- и ИК-спектроскопии, гашение люминисценции, эллипсометрия), все виды электронной микроскопии (просвечивающая, сканирующая), атомно-силовая микроскопия, флуоресцентная микроскопия и др. Перспективны современные физические методы исследования поверхности с использованием медленных электронов, масс-спектрометрия вторичных ионов и т.п.

Тенденция развития коллоидной химии на современном этапе: *химические* процессы в коллоидных системах (химические реакции в микроэмульсиях, тонких пленках, адсорбционных слоях, пенах, гелях; мицел-лярный катализ и т. п.).

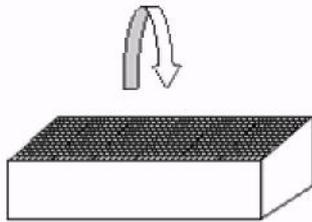
Современная коллоидная химия - крупная область химической науки, изучающая *свойства веществ в дисперсном состоянии и поверхностные явления в дисперсных системах.*

Поверхностные явления (ПЯ) - процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое, и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз, имеющих различный состав и строение.

Понятие "поверхность" в коллоидной химии отлично от геометрического.

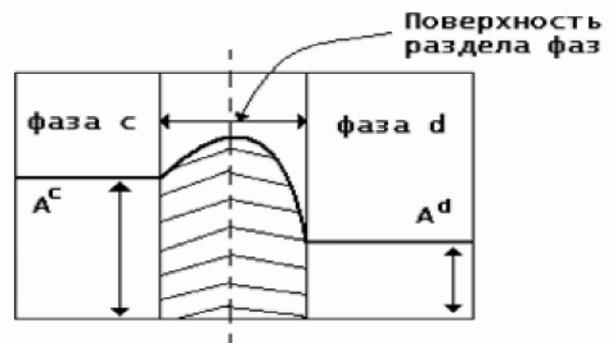
В геометрии

Поверхность имеет площадь, но не имеет толщины. Это общая часть двух смежных областей пространства.



В коллоидной химии

Поверхность раздела фаз - это граничная область между фазами, конечный по толщине слой, в котором происходит изменение свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой.



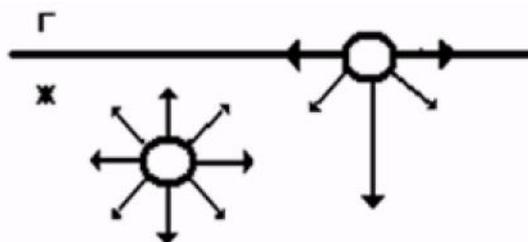
A^c и A^d – значение свойства соответственно в фазах c и d .

Итак, поверхность раздела фаз - это не просто граница, не имеющая толщины. На границе раздела фаз формируется поверхностный слой (межфазная поверхность) толщиной в один или несколько молекулярных размеров (диаметров). Гиббс рассматривал поверхностный слой как отдельную фазу. Теория Гиббса рассматривает поверхностный слой вещества как самостоятельную фазу, термодинамические параметры которой отличаются от аналогичных параметров объемной фазы того же вещества. Например, структура поверхности жидкости будет отличаться от структуры жидкости во внутреннем объеме.

В чем же причина поверхностных явлений? Пусть из двух соседних фаз в первой межмолекулярные взаимодействия сильнее, чем во второй. Тогда в этой фазе важнейшее свойство поверхностного слоя состоит в том, что находящиеся в нем молекулы обладают избыточной энергией Гиббса (по сравнению с молекулами внутренней части той же фазы).

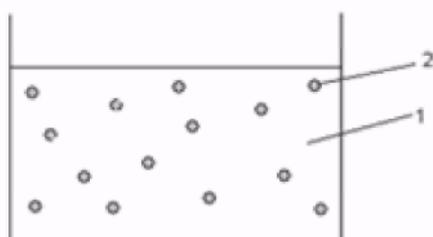
Для внутренних молекул равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю, а для поверхностных молекул она направлена

перпендикулярно поверхности внутрь фазы. *Догадались почему?*



Следовательно, для выведения молекул из объема на поверхность надо преодолеть эту силу, т. е. совершить работу и сообщить молекулам определенную энергию. Увеличение площади поверхности приводит к увеличению числа поверхностных молекул и поверхностная энергия возрастает. *Следовательно, молекулы, находящиеся в поверхностном слое, являются «особыми» с точки зрения энергетического состояния. Доля особых молекул возрастает с уменьшением размера частиц.*

Поверхностные явления присущи всем системам, имеющим поверхность раздела фаз, но сильнее всего они проявляются в дисперсных системах, которые являются гетерогенными и имеют высокоразвитую поверхность.



Схематическое изображение дисперсной системы
1-дисперсионная среда ДС (сплошная фаза)
2-дисперсная фаза ДФ (раздробленная фаза)

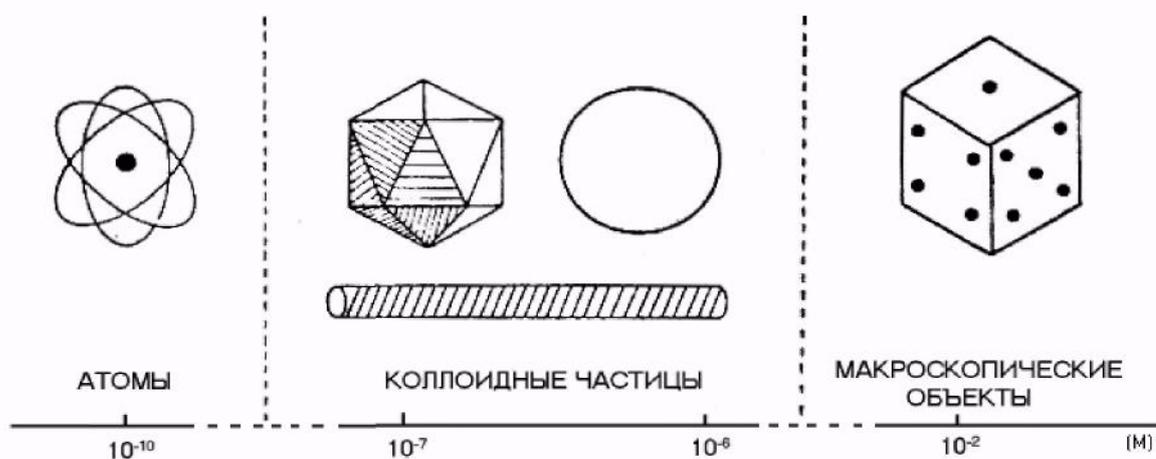
Дисперсные системы - такие многофазные системы (например, двухфазные), где по крайней мере одна из фаз является раздробленной (т. е. представлена более или менее крупными частицами) и распределена во второй (непрерывной) фазе. Необходимым условием существования дисперсных систем является нерастворимость ДФ в ДС.

Реальный окружающий нас мир, как и мы сами, состоит из дисперсных систем:



Частицы какого размера следует рассматривать как коллоидные?

Коллоидные частицы занимают промежуточное положение между атомами и реальными объектами:



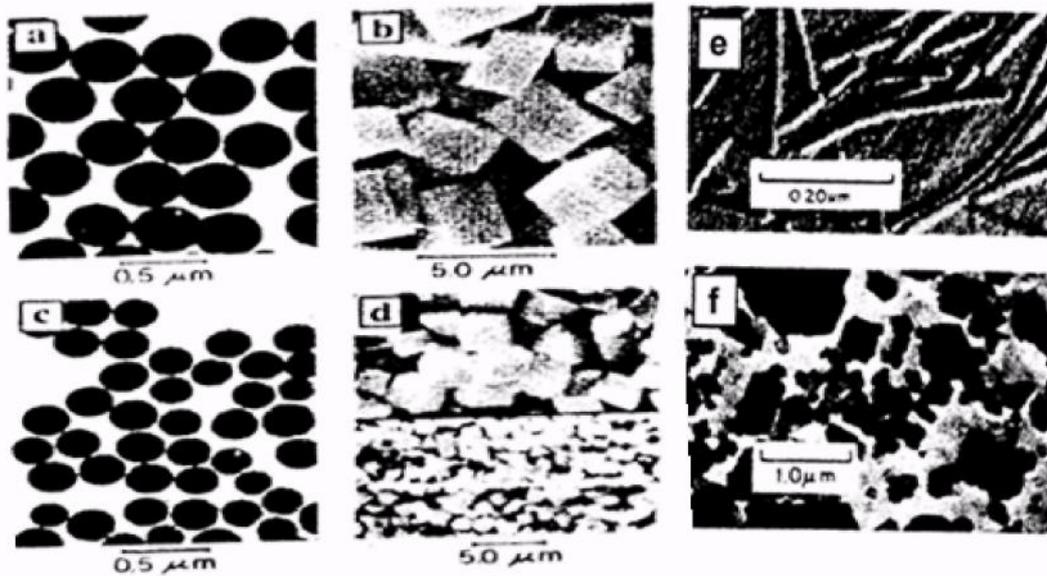
Если представить себе обычную молекулу величиной с маленькую крупинку сахара, то коллоидные частицы средних размеров оказались бы величиной с яблоко!

Термин "коллоид" относится к любому веществу независимо от его химического состава, структуры, геометрической формы, агрегатного состояния, если по крайней мере один из его размеров менее 1 мкм, но более 1 нм. M.G.Hill. Encyclopedia of Science and Technology. 1987, Vol. 4, P. 162.

Это определение дано в традиционном понимании «коллоидно-дисперсных» систем, для которых характерно активное участие частиц в броуновском движении с вытекающими отсюда молекулярно-кинетическими явлениями (диффузия, осмос). Рассматриваемый современной коллоидной химией диапазон размеров шире: от больших, чем простые молекулы, до

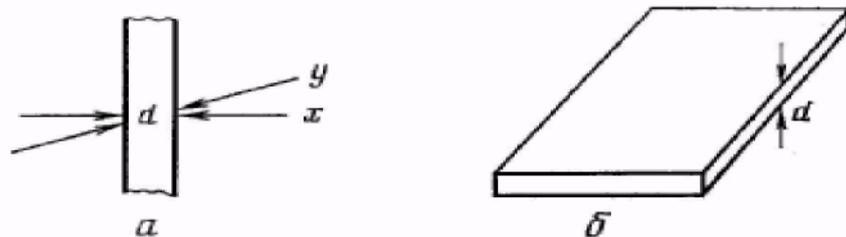
видимых невооруженным глазом, т. е. от 10^{-9} до 10^{-4} м.

Форма частиц дисперсной фазы может быть различной:



Электронные микрофотографии коллоидных частиц сульфидов цинка ZnS (а) и свинца PbS (б), фосфата магния $Mg_3(PO_4)_I$ (с), карбоната кадмия $CdCO_3$ (д), вируса табачной мозаики (е) и сажи (ф).

Помимо частиц в качестве дисперсной фазы могут быть нити, волокна, а также пленки. Нити (а), например, имеют два размера, определяющих дисперсность, пленки (б) - один.



Если размер, определяющий дисперсность, у всех частиц одинаков, то подобную систему называют монодисперсной, например, пыльца некоторых растений, полученные синтетическим путем полимерные микросферы и т. п. Если в системе присутствуют частицы различных размеров, то такая система называется полидисперсной.

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

В коллоидной химии, как во всякой науке, имеющей дело со множеством объектов, необходима классификация коллоидных систем, чтобы разобраться в их многообразии. Рассмотрим кратко те классификации, которые получили наибольшее распространение.

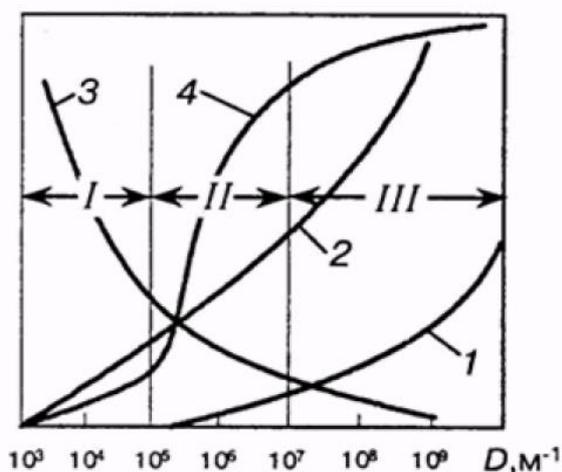
1. Классификация дисперсных систем в зависимости от размера коллоидных частиц:

Класс систем	Размер частиц, d		Дисперсность $\frac{1}{d}, \text{м}^{-1}$	Число атомов в одной частице	Отдельные представители
	мкм	м			
Грубо-дисперсные	>10	$>10^{-5}$	$<10^5$	$>10^{18}$	Сахар-песок, пены, грунт, крупа, капли дождя, гранулы лекарств
Средне-дисперсные	0,1-10	10^{-7} - 10^{-5}	10^5 - 10^7	$>10^9$	Растворимый кофе, эритроциты, сахарная пудра, сажа
Высоко-дисперсные	0,001-0,1	10^{-9} - 10^{-7}	10^7 - 10^9	10^9 - 10^3 и менее	Сок растений, рубиновые стекла, золи, наночастицы металлов, нитевидные кристаллы

Класс систем	Размер частиц, d		Дисперсность $\frac{1}{d}, \text{м}^{-1}$	Число атомов в одной частице	Отдельные представители
	нм	м			
Наноразмерные	1-10	10^{-9} - 10^{-8}	10^8 - 10^9	десятки	нанотрубки, цилиндрические мицеллы ПАВ, пленки Ленгмюра-Блоджетт, черные пленки, микроэмульсии, полимерные микро-сферы

Высокодисперсные системы называют также ультрадисперсными. Размер частиц в этих системах лежит в интервале 1-100 нм, поэтому их часто называют наноразмерными. Эта область размеров соответствует предельной степени дисперсности, при которой коллоидная система еще сохраняет одно из главных свойств - гетерогенность. По оценкам П.А. Ребиндера предельно малый размер частиц, для которых может быть применимо понятие фазы, составляет около 1 нм (несколько молекулярных диаметров). Размеры частиц в значительной степени определяют свойства дисперсной системы в целом.

L



Свойства дисперсных систем (L) в зависимости от дисперсности (D):

- 1 - рассеяние света и молекулярно-кинетические;
- 2 - удельная поверхность;
- 3 - скорость оседания;
- 4 - физико-химические.

I, II, III - грубо-, средне- и высокодисперсные системы.

Для характеристики дисперсных систем принято использовать величины:

- *характеристический размер a*. Если частица сферическая, в качестве характеристического размера рассматривается диаметр частицы *d*,



- *дисперсность* $D = \frac{1}{a} \left[\frac{1}{\text{м}} \right]$,

- *удельная поверхность* - отношение площади межфазной поверхности к объему или массе дисперсной фазы:

$$S'_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{мфп}}}{V_{\text{ф}}} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \frac{1}{\text{м}} \right]$$

$$S_{уд}'' = \frac{S_{мфп}}{m_{\phi}} = \frac{S_{мфп}}{V_{\phi} \cdot \rho_{\phi}} = \frac{S'_{уд}}{\rho_{\phi}} \left[\frac{M^2}{KZ} \right]$$

Для сферических частиц:

$$S_{уд} = \frac{S_{частиц}}{V_{частиц}} = \frac{n4\pi r^2}{n \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}, \text{ где } n - \text{ число частиц, } r - \text{ радиус частиц}$$

Таким образом, удельную поверхность системы, состоящую из сферических частиц, можно определить, зная радиус частиц и их количество.



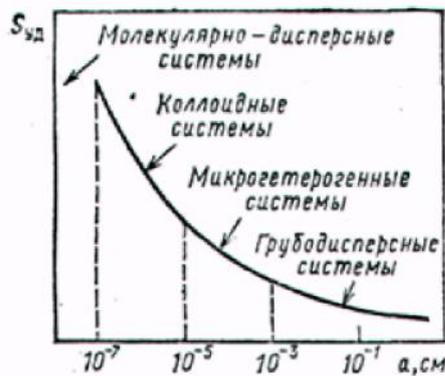
$$S_{уд} = 0,05 \text{ м}^2/\text{г}$$



$$S_{уд} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$$



$$S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$$



С уменьшением размера частиц удельная поверхность увеличивается

Изменение удельной поверхности дисперсных систем в зависимости от размеров частиц

2. Классификация по числу характеристических размеров частиц ДФ (размеров, которые определяют дисперсность) или по топографическому признаку:

ДФ		Название системы	Представители
Число размеров	Вид		
Три	Твердые частицы, капли, пузырьки	Корпускулярная (лат. <i>corpuscular</i> - частица)	Почва, аэрозольные частицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, растворимый кофе

Два	Нити, волокна, капилляры, поры	Фибриллярная (лат. <i>fibrila</i> - нить)	Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа, паутина
Один	Пленки, мембраны	Ламинарная (лат. <i>lamina</i> - пленка)	Жидкие пленки, в том числе и нефти на жидкой и твердой поверхностях, тонкие пленки (мембраны)

3. Классификация по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды пригодна лишь для систем с жидкой дисперсионной средой. Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т. е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул ДС вокруг частиц ДФ. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц ДФ с ДС, называются лиофильные (от греч. *лиос* - жидкость, *фило* - люблю). Если частицы ДФ состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются лиофобными (от греч. *фобо* - ненавижу). В том случае, когда дисперсионной средой является вода, эти два класса можно называть соответственно гидрофильными и гидрофобными системами.

Вид системы	Характер образования	Термодинамическая устойчивость к коагуляции	Взаимодействие между фазами	Представители
Лиофобные	Принудительное образование в результате диспергирования и конденсации	Термодинамически агрегативно неустойчивы	Слабое	Золи, суспензии, эмульсии
Лиофильные	Самопроизвольное диспергирование	Термодинамически агрегативно устойчивы	Сильное	Критические эмульсии, мицеллярные растворы ПАВ, растворы некоторых ВМС, (белков и др.)

4. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды наиболее распространена. Возможны девять комбинаций ДФ и ДС в различных их агрегатных состояниях. Однако системы Г/Г обычно не фигурируют в классификации вследствие неограниченной взаимной растворимости газов. *Необходимое условие образования дисперсной системы - ограниченная растворимость вещества ДФ и ДС!*

ДФ/ДС	Хар-ка по размеру частиц	Тип системы	Примеры
Т/Ж	Гд	Суспензии (концентрированные суспензии - пасты)	Взвеси в природных водах, сточные воды, зубная паста
	Вд	Золи	Золи металлов в воде
Ж/Ж	Гд	Эмульсии (концентрированные эмульсии - кремы)	Продукты питания (молоко, сметана и т.д.), фармацевтические и косметические препараты, смазочно-охлаждающие жидкости, нефть, эмульсионные пленки (биомембраны)
	Вд	Микроэмульсии	Промывочные жидкости для увеличения нефтеотдачи скважин
Г/Ж	Гд Вд	Пены	Пена шампанского, пива, мыльная пена
Т/Т	Гд	Сплавы	Сплавы металлов, <u>магниты</u>
	Вд	Твердые коллоидные растворы	Минералы, <u>рубиновые стекла Кремля</u> , эмали, металлокерамические композиции (керметы, <u>ситаллы</u>), некоторые драгоценные и полудрагоценные камни (рубин, сапфир и др.)
Ж/Т	-	Пористые тела,	Жемчуг, неблагородный

		заполненные жидкостью, капиллярные тела, гели	опал, почвы, яблоко
Г/Т		Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Активированный уголь, силикагель, пемза, хлеб, сыр, шоколад, пенопласт, древесина, шерстяные, хлопчатобумажные и др. ткани, фетр, войлок, бумага, картон.
Т/Г	Гд Вд	Пыли, дымы Аэрозоли	Табачный дым, промышленные выбросы в атмосферу, пыльные бури, аэрозоли лекарственных веществ.
Ж/Г	Гд Вд	Туманы Аэрозоли	Кучевые облака, растворы газов в жидкостях (природные растворы O ₂ , CO ₂ и др.), моторное топливо в камере сгорания, духи.
Г/Г		-	

5. Классификация по степени взаимодействия частиц ДФ. Согласно этой классификации дисперсных систем по кинетическим свойствам разделяются на два класса:

1. Свободнодисперсные в которых частицы ДФ не связаны между собой и могут свободно перемещаться. Такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. Вязкость их определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. Это аэрозоли, разбавленные суспензии и эмульсии, лиозоли.

2. Связнодисперсные, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. Частицы образуют сплошной пространственный каркас. К этому классу относятся гели и студни, пены,

капиллярно-пористые тела, твердые растворы.

Коллоидная химия полимеров

Растворы полимеров, являющихся высокомолекулярными соединениями (ВМС), занимают особое место среди дисперсных систем.

Эволюция взглядов на природу растворов полимеров:

- 60-е годы XIX-го века: Растворы полимеров - лиофильные коллоиды. Типичные объекты КХ на этом этапе - растворы желатины, гуммиарабика, крахмала, обладающие клееподобными свойствами.
- 30-е годы XX-го века: Растворы полимеров - истинные растворы. Они исключены из объектов КХ в связи с установлением применимости к ним правила фаз (показано на примере растворов эфиров целлюлозы). Физико-химия полимеров выделяется из коллоидной химии в самостоятельную область химии.
- последние 3 десятилетия: Оказалось, что вопрос о том, возникают ли при растворении высокомолекулярных веществ только коллоидные или только истинные растворы, ставился неправильно: в зависимости от условий они могут образовывать растворы как истинные, так и коллоидные. В растворах полимеров имеет место ассоциация как внутри одной макромолекулы (переход от состояния статистического клубка в сжатое глобулярное состояние), так и нескольких макромолекул (надмолекулярные образования). Размеры ассоциатов соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем. Постепенно начала складываться коллоидная химия полимеров как составная часть коллоидной химии.

Свойства растворов полимеров

➤ *как коллоидных растворов:*

способность переходить в золь при замене растворителя, гелеобразование, броуновское движение, диффузия, рассеяние

света, образование ассоциатов молекул, размеры которых соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем (элементы гетерогенности)

➤ **как истинных растворов:**

лиофильность, самопроизвольное образование, гомогенность в определенных условиях, термодинамическая устойчивость

➤ **специфические:**

высокая вязкость даже сравнительно разбавленных растворов, набухание перед растворением, способность к волокну - и пленкообразованию.

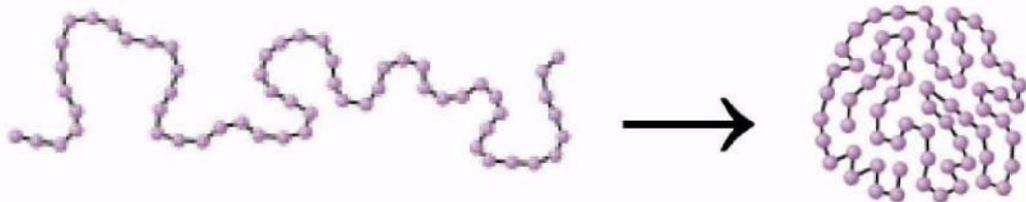
«Различия в свойства коллоидных растворов и растворов полимеров связаны прежде всего с асимметричным, строением и гибкостью полимерных цепей, если в результате внутримолекулярного взаимодействия полимерные молекулы сворачиваются в клубки, то эти различия исчезают».

Ф. Я. Каргин.

«В определенных ситуациях и при компактных (глобулярных) конформациях макромолекул даже изолированная полимерная молекула может, очевидно, рассматриваться в качестве самостоятельной фазы. Происходящие в растворах полимеров конформационные переходы клубок-глобула являются фазовыми переходами, сопровождающимися образованием границы раздела».

П. А. Фебиндер.

Схематическое изображение перехода клубок-глобула:



2.2. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ

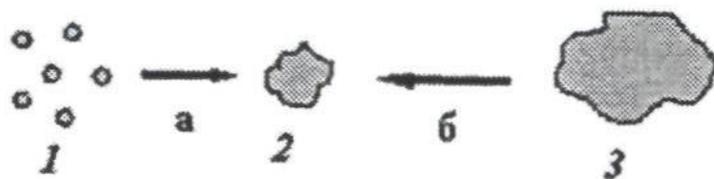
Как известно, коллоидные растворы по размеру частиц (10^{-5} – 10^{-7}) занимают промежуточное положение между истинными растворами (10^{-8}) и грубодисперсными системами (более 10^{-5}), поэтому они могут быть получены либо соединением отдельных частиц растворенного вещества в более крупные агрегаты, либо диспергированием крупных частиц в более мелкие. В соответствии с этим методы получения коллоидных систем делятся на *конденсационные* и *диспергационные*. Отдельно стоит метод *пептизации*, заключающийся в переводе в коллоидный раствор осадков, первичные частицы которых уже имеют коллоидные размеры. Наконец, в некоторых случаях коллоидные системы могут образоваться путем *самопроизвольного диспергирования* дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Основными условиями получения коллоидных систем, независимо от метода синтеза являются:

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

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

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



2.2.1. Диспергационные методы получения лиозолой

Диспергированием называют такое измельчение твердых или жидких тел в инертной (не взаимодействующей с измельчаемым веществом) среде, при котором резко повышается дисперсность и образуется дисперсная система, обладающая значительной межфазной поверхностью. В противоположность растворению, диспергирование происходит, как правило, не самопроизвольно, а с затратой работы, расходуемой на преодоление межмолекулярных сил при дроблении вещества.

Процесс диспергирования имеет большое практическое значение в ряде производств и технологических процессов: при получении высокодисперсных порошков, служащих наполнителями для полимеров и пигментами для красок; при изготовлении суспензии графита для смазок; при измельчении руд полезных ископаемых перед их обогащением; при изготовлении цемента, муки и других пищевых продуктов.

На диспергирование материалов затрачивается огромное количество энергии. Например, в производстве цемента по сухому способу стоимость энергии, расходуемой на дробление и помол сырья, угля и клинкера, составляет примерно $3/4$ всех производственных затрат. Однако тонкоизмельченное вещество приобретает много новых ценных свойств: краски – лучшую кроющую способность, яркость, большую устойчивость, более красивые оттенки; вяжущие строительные материалы – прочность, быстрое схватывание и твердение; катализаторы – повышенную активность в

химических реакциях; продовольственные товары – лучшее вкусовое качество; хорошо диспергированные крахмал и белки, в отличие от необработанных продуктов, – способность растворяться в воде при комнатной температуре.

При изучении механизма диспергирования твердых тел было установлено, что при деформации твердого тела на его поверхности образуются микротрещины. Именно образование микротрещин, и особенно поверхностных, служит главной причиной резко пониженной прочности твердых тел по сравнению с теоретически возможной прочностью, вычисленной на основании данных об их строении.

Микротрещины образуются в слабых местах кристаллической решетки. Все твердые тела имеют дефекты структуры, один дефект встречается в среднем через 100 правильных межмолекулярных или межатомных расстояний. “Слабыми местами” могут являться границы между кристаллами и любые неоднородности. При снятии нагрузки, если не достигнуто разрушение тела, образовавшиеся микротрещины смыкаются и исчезают. В случае нагрузок, превышающих предел прочности, идет разрушение тела по этим микротрещинам. Развитие микрощелей под действием внешних деформирующих сил происходит значительно легче при адсорбции различных веществ из среды, в которой ведется диспергирование. Адсорбироваться могут как ионы электролита, так и молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Образуя на адсорбированной их поверхности двумерный газ в результате нелокализованной адсорбции, они под действием этого газа проникают в устья возникших микрощелей и стремятся раздвинуть каждую микрощель, содействуя внешним деформирующим силам и способствуя диспергированию. Диспергирование облегчается не только благодаря давлению двумерного газа, но и вследствие экранирования сил сцепления, действующих между противоположными поверхностями щели, при попадании в образующиеся микрощели постороннего вещества.

Облегчение диспергирования под влиянием адсорбции получило

название *эффекта Ребиндера или адсорбционного понижения твердости*, а вещества, повышающие эффективность диспергирования, называются понизителями твердости, например ПАВ. Проникая, вследствие поверхностной подвижности, к зоне предразрушения (например, вершине трещины), молекулы ПАВ снижают поверхностное натяжение (σ), уменьшая работу образования новой поверхности. Следовательно, сущность эффекта Ребиндера заключается в облегчении деформации и разрушения вследствие снижения поверхностного натяжения. Адсорбция должна происходить одновременно с разрывом 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.

Адсорбционное понижение твердости используется не только при получении дисперсных систем, но и при грубом разрушении и деформировании различных материалов, например при бурении горных пород, при обработке металлов на металлорежущих станках и т. д. Благодаря адсорбционному понижению твердости эти процессы ускоряются, снижаются энергетические затраты и удлиняются сроки работы режущего инструмента.

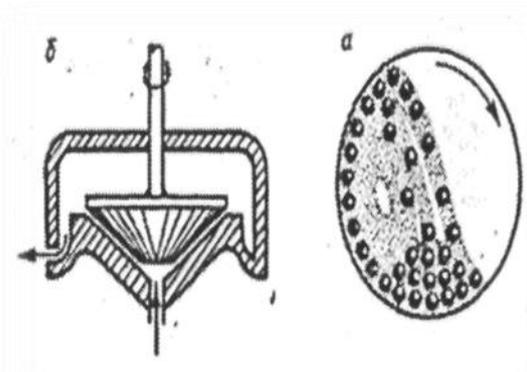
При механическом дроблении или растирании даже в присутствии стабилизатора образуются обычно порошки, размер частиц которых не меньше нескольких микрон (мкм). Поэтому методы диспергирования значительно уступают методам конденсации по дисперсности полученных систем.

Лиофильные коллоидные растворы, например растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), получают при самопроизвольном распускании или растворении в подходящем растворителе. Процесс идет вследствие уменьшения свободной энергии при межмолекулярном взаимодействии (сольватации) и увеличения энтропии.

Для лиофобных систем характерны: механическое дробление тел до

заданной величины дисперсности; диспергирование ультразвуковыми колебаниями; электрическое диспергирование под влиянием постоянного или переменного электрического поля. Энергия расходуется на преодоление межмолекулярных (когезионных) сил, на увеличение поверхности измельченного материала и накопление свободной поверхностной энергии.

Получение высокодисперсных систем методом *механического* диспергирования осуществляется в шаровых, коллоидных мельницах и краскотерах. В этих аппаратах сравнительно еще большие частицы подвергаются ударам, раздавливанию или истиранию, вибрации.



В шаровых мельницах получают частицы размером $6 \cdot 10^4$ нм при сухом помоле и менее 10^3 нм при мокром; в коллоидных – 100 нм и менее.

Шаровая мельница представляет собой вращающийся полый металлический цилиндр, который на 30–40 % заполнен тяжелыми металлическими или фарфоровыми шарами. В мельницу загружают грубую дисперсию измельченного вещества (20 % от объема мельницы) и дисперсионную среду со стабилизатором. При вращении цилиндра шары под действием центробежной силы притягиваются к стенке и вместе с ней поднимаются на некоторую высоту, затем падают на шары, находящиеся внизу, и дробят попадающие между ними частицы дисперсной фазы. При перекачивании шаров во вращающейся мельнице происходит также и истирание частиц материала.

Шаровые мельницы имеют ряд преимуществ перед другими аппаратами. Измельчение происходит в замкнутом пространстве без потери растворителя; процесс можно продолжать до тех пор, пока не будет достигнута нужная степень измельчения; простота обслуживания машины. Недостатком

шаровых мельниц является значительное истирание шаров, что приводит к загрязнению получаемой дисперсии, а также их сравнительно малая производительность.

Принцип диспергирования частиц в аппаратах типа краскотерок заключается в раздавливании частиц между двумя вращающимися валиками или между вращающимся валиком и неподвижной поверхностью. Диспергирование происходит в результате больших сдвиговых напряжений, возникающих в тонком слое жидкости между валиками.

Наибольшую степень дисперсности можно получить в коллоидных мельницах. Первая лабораторная коллоидная мельница была сконструирована Веймарном, а мельница промышленного типа – Плаузоном (1920 год). Она представляла собой металлический охлаждаемый водой кожух, в котором вращался эксцентрический вал, на котором укреплены металлические пальцы-била. На внутренней стороне кожуха расположены металлические зубья, между которыми проходили била. Суспензию грубоизмельченного вещества подавали сверху. Дробление частиц происходит в результате удара частичек о била и зубья и за счет истирания.

В другом типе коллоидных мельниц грубая дисперсия подается в щель между пришлифованными друг к другу поверхностями ротора и статора. При прохождении жидкости в виде тонкой пленки через щель (толщина щели 0,05 мм) взвешенные в жидкости частицы испытывают значительные сдвиговые усилия и измельчаются.

Диспергирование с помощью *ультразвуковых* колебаний (более 20000 колебаний в секунду) эффективно для веществ с малой прочностью, например, смол, серы, графита, гипса. Ультразвуковые колебания получают с помощью пьезоэлектрических осцилляторов. Под влиянием ультразвуковых колебаний возникают местные, быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию мельчайших полостей – кавитаций, что разрушает твердую фазу.

К *электрическому* диспергированию можно отнести получение золь

электрораспылением в вольтовой дуге металлических электродов, погруженных в дисперсионную среду. При прохождении тока через электроды возникает вольтова дуга и образуется облачко высокодисперсного металла. Разрушению подвергается не только анод, но и катод. Вместо постоянного тока применяют и переменный ток высокой частоты, а процесс электрораспыления проводят путем погружения электродов в металлический порошок, лежащий на дне сосуда в жидкой органической среде. Переменный ток проходит по слою металлического порошка и вызывает в точках неполного касания электрический разряд. Таким образом, были получены органополи металлов, которые широко применяются при гидрировании и восстановлении органических соединений; в качестве катализаторов; наполнителей пластических масс, клеев, лаков и красок; для изготовления лекарственных препаратов и т. д.

2.2.2. Конденсационные методы получения лиозолей

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

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

- возникновение зародышей (центров кристаллизации) в пересыщенном растворе, причем пересыщение может быть вызвано химической реакцией с получением малорастворимых веществ, уменьшением растворимости соединения при замене лучшего растворителя худшим, охлаждением раствора и др.;
- рост зародышей, что приводит к образованию довольно крупных кристаллов.

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

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

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

Существенное значение при получении коллоидных систем имеет концентрация реагирующих веществ. При малых концентрациях получаются золи, при больших – осадки, а при очень больших концентрациях – гелии. Все эти явления можно объяснить следующим образом. В сильно

разбавленных растворах скорость кристаллизации невелика, так как для роста кристаллов к ним должно продиффундировать растворенное вещество и за это время образуется достаточно большое число зародышей. В очень концентрированных растворах скорость образования зародышей велика потому, что кристаллизация не может привести к быстрому использованию большого количества вещества и прекращению образования новых зародышей. В растворах средней концентрации скорость возникновения зародышей и кристаллизация протекают одновременно, в результате чего и происходит образование относительно больших частиц.

Наряду с теорией, рассматривающей образование коллоидных систем как процесс кристаллизации, существует теория получения коллоидных систем с аморфными частицами, лишь впоследствии приобретающими кристаллическое строение. Характер новой фазы зависит от скорости двух процессов – скорости упорядочения и скорости агрегирования молекул. При конденсации слипание частиц или соединение молекул происходит случайным, неупорядоченным образом, вследствие чего частицы вначале получают аморфными, но затем они переходят в кристаллическое состояние. Если скорость упорядочения больше, то получают кристаллические частицы, в противном случае возникает аморфная фаза, которая со временем подвергается упорядочению и кристаллизации. Так, например, золь золота, полученный восстановлением хлорного золота белым фосфором, оставался в аморфном состоянии лишь 5–10 минут, золь серебра – около часа, золь TiO_2 – 15–20 минут, а золь $Fe(OH)_3$ начал кристаллизоваться лишь через сутки. Очень сильно процесс кристаллизации зависит от температуры. При повышенных температурах он протекает настолько быстро, что практически невозможно зафиксировать первоначально образующиеся аморфные частицы. Для получения длительно существующих систем необходим стабилизатор.

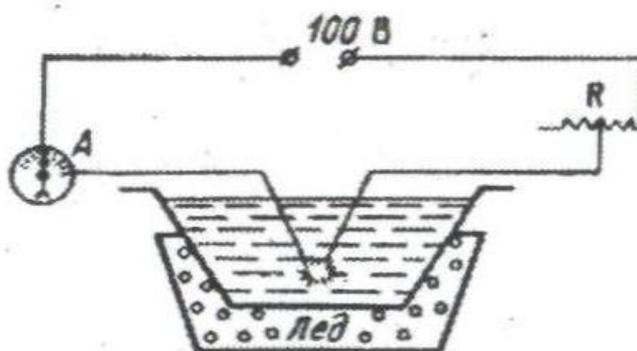
Поскольку в основе конденсационных методов получения коллоидных систем лежит процесс образования частиц из веществ, находящихся в

молекулярном или ионном состоянии, необходимо создать пересыщенный раствор. Этого можно добиться при определенных физических и химических условиях.

Физическая конденсация:

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

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



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

спиртовой смеси. Образованием золь объясняется помутнение одеколona и духов при попадании в них воды.

Химические методы конденсации. Коллоидные системы можно получить в результате реакций почти всех типов: окисления, восстановления, обмена, гидролиза, разложения и др. О процессе коллоидообразования можно судить по окраске, электропроводности и другим физико-химическим свойствам растворов. Следует, однако, знать, что коллоидные системы при проведении реакций образуются не всегда, а лишь при определенных концентрациях исходных веществ, порядке их смешения, температуре и соблюдении некоторых других условий.

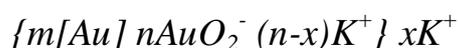
Разработанный Зигмонди синтез гидролиза золота путем восстановления аурата калия формальдегидом иллюстрирует пример получения коллоидной системы реакцией восстановления. Исходным веществом служит кислота $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$, из которой при взаимодействии с карбонатом калия в водном растворе образуется аурат калия:



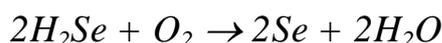
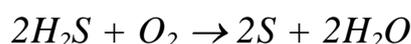
Полученный раствор нагревают и по каплям добавляют слабый раствор формальдегида. Протекает реакция восстановления:



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

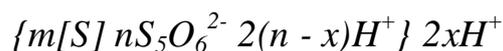


Примером получения золя путем окислительной реакции является окисление сероводорода и селеноводорода в водной среде:

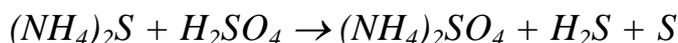


Параллельно протекают более сложные реакции окисления, приводящие

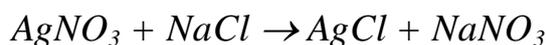
к образованию полиотионовых кислот, являющихся стабилизаторами золя серы (например, пентатионовая кислота $H_2S_5O_6$). Строение мицеллы полученного золя серы можно представить следующей формулой:



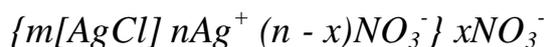
Примером применения реакций разложения может служить получение золя серы разложением тиосульфатов и полисульфидов:



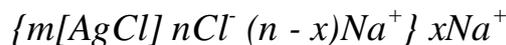
Золи можно получить и в результате химической реакции двойного обмена, например получение золя хлорида серебра:



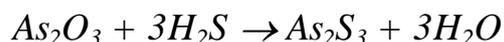
При избытке нитрата серебра мицелла имеет строение:



При избытке хлорида натрия мицелла имеет строение:



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

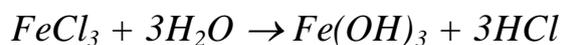


Мицелла имеет строение:



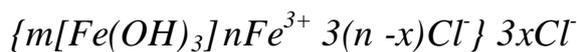
Гидрозоль As_2S_3 очень устойчив, за скоростью оседания его частиц наблюдали (Думанский) в течение более четырех лет.

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



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

выражена формулами:



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

- 1) конденсация молекул испаряющегося вещества в более крупные частицы;
- 2) изменение среды таким образом, чтобы вещество из растворимого стало нерастворимым или малорастворимым;
- 3) проведение в растворе химических реакций, сопровождающихся образованием труднорастворимых веществ.

Необходимыми условиями, которые всегда должны соблюдаться при конденсации, являются следующие:

- 1) очень малая растворимость вещества, образующего дисперсную фазу в дисперсионной среде;
- 2) получение такой степени дисперсности, которая бы обеспечила системе кинетическую устойчивость, т.е. чтобы конденсация остановилась на коллоидной степени дисперсности;
- 3) наличие между частицами и средой взаимодействия, препятствующего связыванию частиц друг с другом (стабилизация полученных частиц).

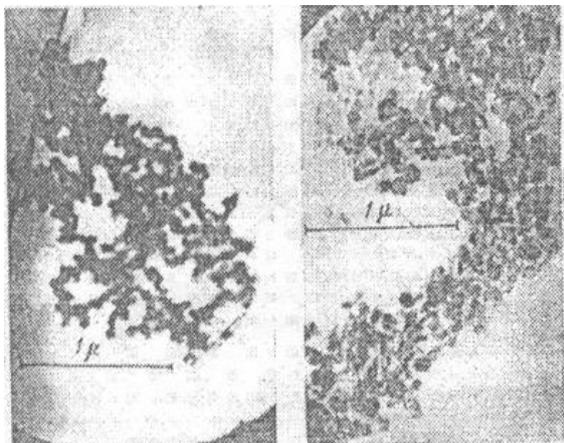
2.2.3. Получение зелей методом пептизации

Многие осадки, практически нерастворимые в воде, переходят в коллоидный раствор при действии на них некоторых веществ. Этот старый классический метод получения зелей разрабатывался впервые биохимиками, которые назвали его пептизацией, а прибавляемое вещество – пептизатором. В отличие от других методов получения зелей при пептизации не происходит

изменение степени дисперсности частиц, а наблюдается только их разрыхление.

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

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



Слева – аморфные сферические частицы свежего золя гидроксида алюминия

Справа – кристаллические частицы золя того же вещества по истечении 2-3 месяцев после приготовления золя

Пептизация протекает при достаточном количестве пептизатора в начальный период быстро, затем замедляется. Скорость пептизации возрастает при перемешивании, так как при этом ускоряется проникновение пептизатора внутрь агрегатов. Повышение температуры также ускоряет пептизацию.

При пептизации наблюдается зависимость между количеством пептизированного вещества, взятого осадка и пептизатора. Эта закономерность, называемая *правилом осадка*, заключается в том, что при

постоянном содержании пептизатора с возрастанием количества взятого для пептизации осадка, количество осадка, перешедшего в раствор сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Объяснение правила осадка заключается в следующем. Для пептизации одной частицы осадка требуется некоторое минимальное количество пептизатора. При введении первых порций осадка, в системе пептизатора много, а осадка мало и он легко переходит в золь. При дальнейшем добавлении осадка на одну его частицу приходится все меньше пептизатора и коллоидное растворение замедляется. Затем, когда пептизирующего вещества в системе станет много, осадок не только перестает растворяться, но даже выпадает уже растворившийся осадок, так как пептизатора не хватает для того, чтобы частицы находились в растворе.

Как видно, пептизация резко отличается от обычного растворения, в котором после достижения насыщения содержание растворенного вещества перестает зависеть от количества вещества, взятого для растворения.

Если брать для растворения одинаковые количества осадка и возрастающее количество пептизатора, то начнется пептизация, которая быстро возрастает до полной пептизации осадка. Подобную зависимость также легко объяснить тем, что для коллоидного растворения осадка необходимо определенное количество пептизатора.

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

Пептизация *промыванием осадка* сводится к удалению из него электролита, вызвавшего коагуляцию. В результате этого оставшийся двойной электрический слой утолщается, силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения и отделившиеся друг от друга мицеллы в результате броуновского движения равномерно распределяются в дисперсионной среде, т.е. образуют коллоидный раствор. При этом в систему нет необходимости вводить пептизатор, так как стабилизатор присутствует в

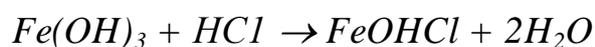
осадке и промывание лишь увеличивает его активность. Этот вид пептизации хорошо известен в аналитической химии, когда при промывании полученного осадка водой он начинает проходить через фильтр, что указывает на увеличение его дисперсности и образование гидрозоля. Чем больше заряд и радиус коагулирующего иона, тем труднее идет коагуляция промывкой, так как ионы прочнее удерживаются осадком и этим затрудняют пептизацию.

Пептизация *электролитами* наблюдается при введении в осадок электролита, один из ионов которого может достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы или адсорбироваться на ее поверхности. Такой пептизации способствует предварительная промывка осадка чистым растворителем.

Примером пептизации с помощью электролита является введение в свежеполученный и промытый водой осадок гидроксида железа (III) раствора хлорида железа (III). В этом случае ионы железа, адсорбируясь на поверхности частиц, сообщают им положительный заряд. Одноименно заряженные частицы взаимно отталкиваются и переходят в раствор из осадка:



Эта реакция служит примером непосредственной пептизации, примером косвенной (посредственной) пептизации может служить получение того же золя гидроксида железа (III) при действии разбавленной HCl на осадок гидроксида железа (III). В этом случае часть молекул $Fe(OH)_3$ взаимодействует с HCl с образованием ионов FeO^+ , адсорбируясь на поверхности частиц осадка $Fe(OH)_3$, переводя его в коллоидное состояние:



Вышеприведенная реакция может служить также примером химической

пептизации, когда вещество, добавляемое в систему (HCl) взаимодействует с веществом осадка $Fe(OH)_3$, образуя на поверхности частиц осадка стабилизатор ($FeOCl$).

В качестве пептизаторов применяются некоторые *поверхностно активные вещества*. Так пикриновая кислота пептизирует высокодисперсный порошок кровяного угля; олеиновокислый натрий – оксид железа; ализарин – оксид алюминия; гуминовые кислоты – каолин. Хорошим пептизирующим действием обладают высокомолекулярные вещества, молекулы которых способны адсорбироваться на частицах и придавать им заряд или сольватную оболочку.

С пептизацией имеют дело в технике, получая некоторые коллоиды, например глинистые суспензии в фарфоро-фаянсовом производстве, специальные виды цементов, некоторые пищевые продукты. Однако часто пептизация может играть и отрицательную роль, например, при извлечении сахара из свеклы диффузией возможна пептизация пектина и других веществ, содержащихся в растительных тканях.

2.2.4. Строение мицелл

Строение мицелл в золях интересовало ученых уже давно. Так Йордис и Дюкло отметили, что дисперсная фаза золя всегда содержит в качестве примеси вещества, из которых она была получена и что коллоидная частица представляет собой комплексное соединение сложного состава. Паули расширил эти представления и рассматривал мицеллу как настоящее комплексное соединение по Вернеру и выражал строение, например, золя сульфида мышьяка, следующей формулой:



Наряду с рассмотренными выше представлениями, которые можно назвать химическими гипотезами, существует и физический или адсорбционный подход к объяснению строения мицеллы. Так Фаянс считал,

что коллоидные частицы являются ультрамикроскопическими кристаллами и что, например, кристаллики AgI , полученные в результате реакции KI , взятого в избытке с $AgNO_3$ и находящиеся в растворе иодида калия, испытывают тенденцию к росту. Поскольку из ионов K^+ и I^- присутствующих в растворе, нерастворимое соединение с ионами Ag^+ и I^- , находящимися на поверхности кристалла, способны давать только ионы I^- , он один и способен достраивать кристалл. Достройка кристалла ионом I^- может продолжаться только до тех пор, пока этим ионом не будут закрыты на кристаллической поверхности все ионы Ag^+ , которые только и могут взаимодействовать с ионами I^- вследствие разноименности зарядов.

Достройка кристалла AgI имеет место и тогда, когда кристалл находится в растворе $AgNO_3$. В этом случае ионом, достраивающим поверхность, будет ион Ag^+ , который придает кристаллу уже положительный заряд.

Достройка кристалла ионами Ag^+ и I^- происходит не только потому, что они образуют нерастворимое соединение на кристаллической поверхности, но и потому, что они наиболее подходят к данной кристаллической решетке по размерам и свойствам. Достраивать решетку могут не только ионы, общие с ионами кристалла, но и изоморфные с ними, например, Br^- , Cl^- .

В результате достройки на поверхности металла образуется двойной электрический слой. При этом, когда кристалл AgI находится в растворе KI , потенциалопределяющий ион I^- , противоион K^+ ; в растворе $AgNO_3$, потенциалопределяющий ион Ag^+ , противоион NO_3^- .

Как физическая, так и химическая теории строения мицеллы приводят к одним и тем же выводам, что ионы электролита-стабилизатора препятствуют дальнейшему росту кристаллика, сообщая ему заряд и тем самым способствуют агрегативной устойчивости системы.

Итак, заряд коллоидной частицы всегда определяется родственными ионами стабилизатора, способными достраивать кристаллическую решетку или преимущественно адсорбироваться на поверхности частицы.

Стабилизатором же может служить всякое вещество, имеющее также ионы, независимо от того, является ли оно одним из исходных веществ, взятым в избытке (например, KJ или $AgNO_3$ при образовании золя AgJ) или оно специально введено в систему при его получении (мыло при образовании эмульсии). Строение мицеллы можно выразить специальными формулами.

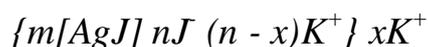
Рассмотрим для примера строение мицеллы золя AgJ в разбавленном растворе KJ (рис. 2.2.1). Внутри мицеллы находится кристалл из молекул AgJ . Эту часть мицеллы, согласно терминологии, предложенной Н. Р. Песковым, называют агрегатом. На поверхности кристалла находятся достраивающие его ионы, которые придают электрический заряд. Эти ионы являются потенциалопределяющими. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами называется ядром мицеллы. В непосредственной близости от ядра в адсорбционном слое находится часть противоионов K^+ , прочно связанных электростатическими и адсорбционными силами, и в электрическом поле они совместно с ядром движутся к аноду. Эти противоионы K^+ вместе с эквивалентным числом потенциалопределяющих ионов J^- формально можно рассматривать как недиссоциированные молекулы.

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

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

Строение мицеллы можно представить также в виде формулы:

мицелла



$m[AgJ]$ – агрегат;

$m[AgJ] nJ$ – ядро;

$\{m[AgJ] nJ (n - x)K^+\}$ – коллоидная частица.

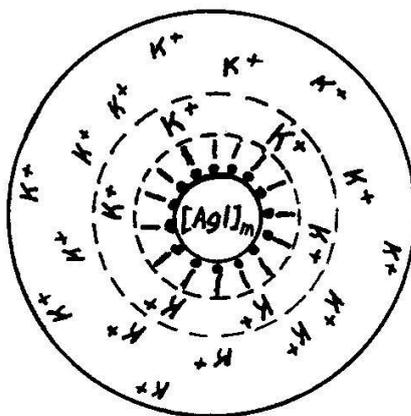
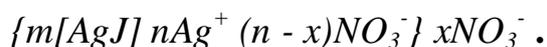
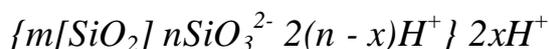


Рис. 2.2.1 Строение мицеллы

В этой формуле $m[AgJ]$ соответствует числу молекул AgJ , содержащихся в агрегате мицеллы; nJ^- – число потенциалопределяющих ионов; $(n - x)K^+$ – число противоионов, находящихся в диффузном слое. Как правило, $m \gg n$. Таким же способом можно записывать и мицеллу золя с положительно заряженной частицей, например мицеллу золя AgJ в слабом растворе $AgNO_3$:

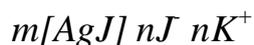


Выше рассмотрен случай мицеллы, у которой ионогенная часть образуется в результате адсорбции стабилизирующего электролита. Иногда ионогенная часть мицеллы образуется из самого агрегата мицеллы. Примером такой коллоидной системы служит постаревший гидрозоль диоксида кремния. Поверхность агрегата, взаимодействуя с окружающей его водой, образует метакремниевую кислоту H_2SiO_3 , которая и является стабилизатором. Строение мицеллы:



Пользуясь схемами и формулами строения мицелл, следует знать, что мицелла лиозоля не является раз и навсегда сформированной и может претерпевать различные изменения. Так, при введении в золь индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части

двойного электрического слоя и радиус мицеллы уменьшается. Противоионы диффузного слоя проникают за плоскость скольжения и $(n - x)$ возрастает, а x уменьшается, и, например, мицелла золя AgJ , для которой стабилизатором является KJ , будет иметь вид



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

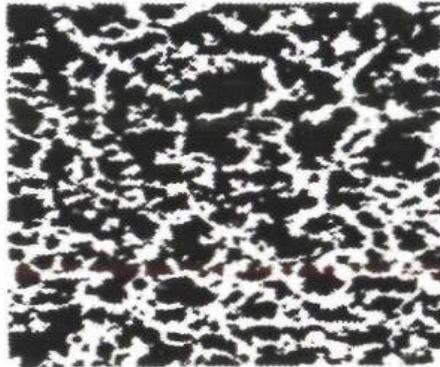
При введении в золь электролита, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку, может измениться число потенциалопределяющих ионов и потенциалопределяющий электролит может смениться, что ведет к перезарядке коллоидной частицы, например, при введении избытка $AgNO_3$ к золю AgJ , стабилизированному KJ .

2.2.5. Очистка коллоидных систем

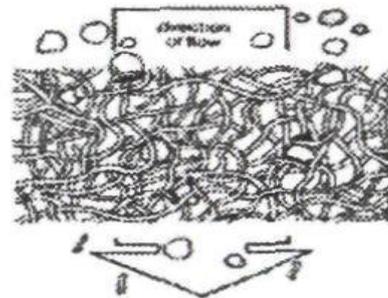
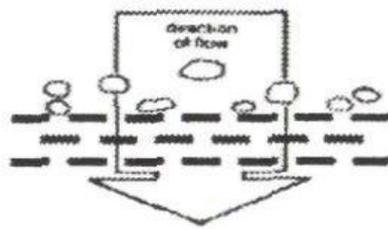
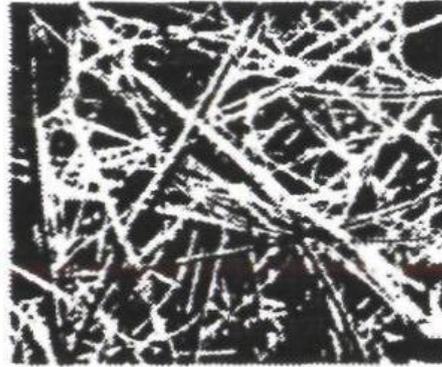
В золях, полученных тем или иным методом, помимо мицелл, электролита-стабилизатора и растворителя содержатся низкомолекулярные примеси. Например, золь $AgNO_3$, полученный в результате взаимодействия $AgNO_3$ и KJ , всегда содержит значительное количество индифферентного электролита KNO_3 . Примеси могут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

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

Мембрана



Фильтр



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

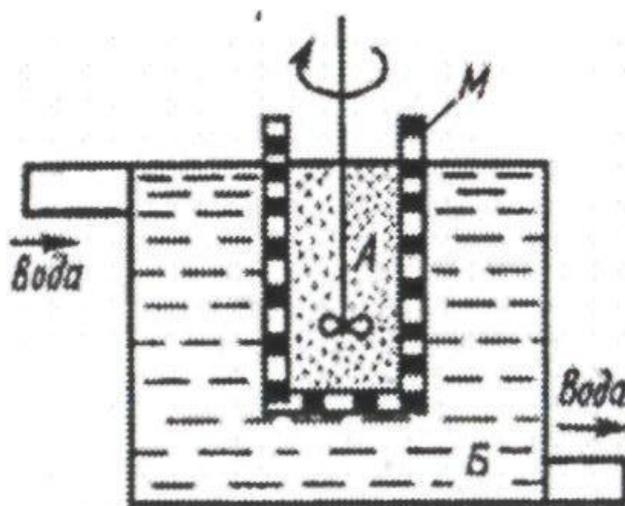
В настоящее время существует много усовершенствованных конструкций диализаторов, обеспечивающих более быстрый процесс диализа. Интенсификация процесса достигается путем увеличения поверхности, через которую идет диализ, уменьшением слоя диализируемой жидкости, частой или непрерывной сменой внешней жидкости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

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

Длительный диализ обуславливает не только удаление из раствора

примесей, но и вывод стабилизатора, что может привести к коагуляции.

Электродиализ. В тех случаях, когда примеси являются электролитами, диализ можно ускорить путем наложения электрического поля. Схема простого электродиализатора состоит из трех камер, отделенных друг от друга полупроницаемыми перегородками. В боковых камерах установлены электроды, и в них непрерывно подается и отводится дистиллированная вода, являющаяся внешней жидкостью средней камеры, в которую подается очищаемый золь. Электродиализ особенно эффективен после предварительной очистки путем обычного диализа, когда скорость диффузии из-за падения градиента концентрации электролитов между золем и водой мала и можно применять электрическое поле большого напряжения, не боясь сильного нагревания золя.



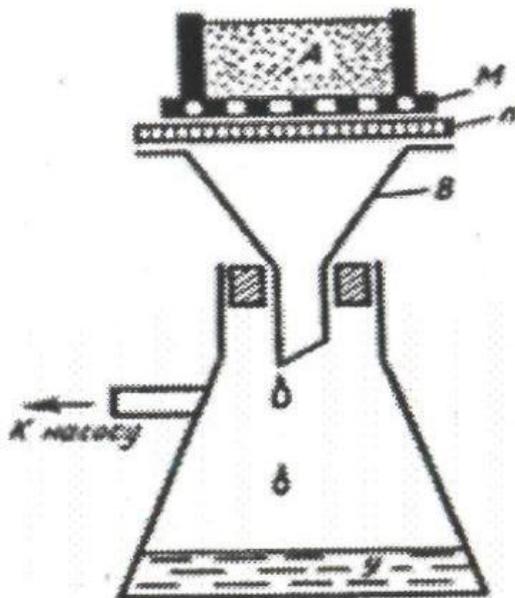
Ультрафильтрация. Это диализ, проводимый под давлением. Ультрафильтрация по существу не метод очистки золь, а метод их концентрирования, причем повышается концентрация только дисперсной фазы, состав же дисперсионной среды остается практически постоянным.

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

Применяя ультрафильтры различной пористости, можно разделить

коллоидную систему на более монодисперсные фракции и определить дисперсность этих фракций.

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



2.3.МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

2.3.1. Броуновское движение

Газ по современным представлениям является совокупностью молекул или атомов, находящихся в хаотическом движении. Средняя кинетическая скорость молекул всегда равна $\sqrt{3/2 kT}$, где k – постоянная Больцмана.

Согласно теории жидкостей, предложенной Я.И.Френкелем и, независимо от него, Эйрингом, в жидкостях есть ближний порядок и нет дальнего.

В коллоидных и микрогетерогенных системах наблюдается тепловое движение частиц, которое является следствием беспорядочных ударов, наносимых им молекулами среды. Это движение называется броуновским в

честь Р.Броуна, обнаружившего его в 1827 г. Следует отметить, что при диаметре частиц больше 5 мкм броуновское движение прекращается.

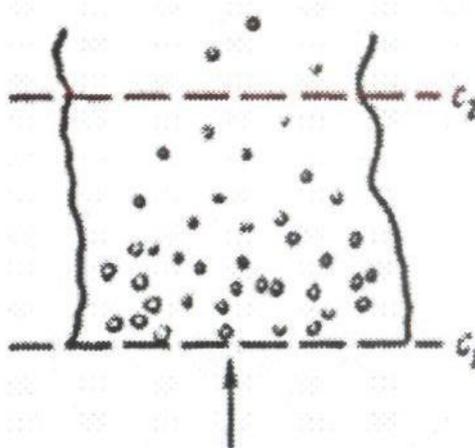
Для количественных расчетов берут не смещение, а среднеквадратичное значение проекции смещения частицы на ось x , которое обозначают Δ :

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots}{n}}, \quad (2.3.1)$$

где Δ_i – отдельные проекции смещения частиц на ось x .

2.3.2. Диффузия в коллоидных системах

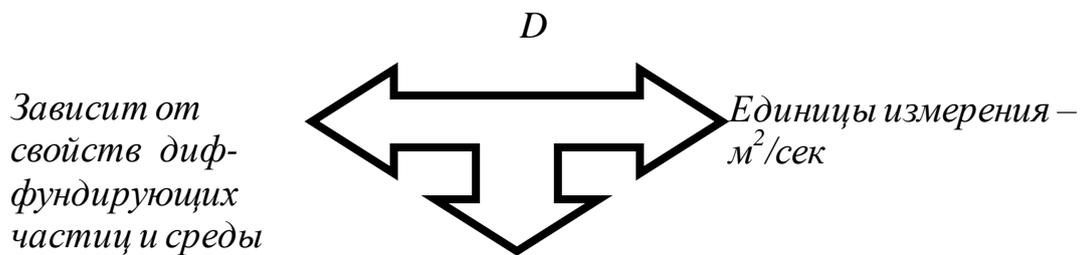
Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентраций в системе, который протекает необратимо, ускоряется с увеличением температуры, сопровождается ростом энтропии.



Перенос массы диффузией определяется по первому закону Фика

$$dm = -D(dc/dx)sd\tau. \quad (2.3.2)$$

Здесь D – коэффициент диффузии, его величина зависит от свойств среды и коллоидных частиц, dc/dx – градиент концентрации, s – площадь потока диффузии, τ – длительность процесса, m – количество продиффундировавшего вещества.



Физический смысл:

D - количество вещества, переносимое через единицу времени при единичном градиенте концентрации

Коэффициенты диффузии для различных частиц в воде отличаются:

Частицы	Коэффициент диффузии $D, m^2/сек$
Ионы	$\sim 10^{-8}$
Молекулы	$\sim 10^{-9}$
Коллоидные частицы	$\sim 10^{-10} \div 10^{-13}$

Если $dc/dx = const$, то

$$m = -D(dc/dx)s\tau. \quad (2.3.3)$$

Приняв $dc/dx = -1$, $s = 1$, $\tau = 1$, получим

$$D = m. \quad (2.3.4)$$

Размерность коэффициента диффузии cm^2/c .

Между коэффициентом диффузии, температурой, вязкостью среды и радиусом частиц дисперсной фазы существует связь, выражаемая уравнением Эйнштейна:

$$D = RT/N_A B = kT/B, \quad (2.3.5)$$

где B – коэффициент трения. Для сферических частиц $B = 6\pi\eta r$, и коэффициент диффузии определится уравнением

$$D = RT/N_A 6\pi\eta r = kT/6\pi\eta r. \quad (2.3.6)$$

Здесь η – вязкость среды, r – радиус частиц.

Из-за больших размеров частиц коэффициент диффузии для коллоидных систем имеет небольшие значения.

Для определения коэффициента диффузии раствор диффундирующего вещества приводят в контакт с растворителем таким образом, чтобы между ними была четкая граница. Через некоторое время определяют новое распределение концентраций и с помощью специальных таблиц вычисляют коэффициент диффузии.

Известно, что

$$\Delta = \sqrt{2D\tau}, \quad (2.3.7)$$

которое преобразуется в уравнение Эйнштейна – Смолуховского:

$$\Delta = \sqrt{\frac{k\tau T}{3\pi\epsilon r}}. \quad (2.3.8)$$

Исследование броуновского движения привело к созданию теории флуктуаций. Флуктуации – это спонтанные отклонения какого-либо параметра от среднего равновесного значения в достаточно малых объемах системы. Флуктуациям подвержены физические величины (плотность, концентрация), биологические (рост, продолжительность жизни) и т. д.

2.3.3. Осмотическое давление

Для достаточно разбавленных коллоидных растворов

$$\pi = (m_o/m)RT/VN_A = \nu RT/N_A = \nu kT, \quad (2.3.9)$$

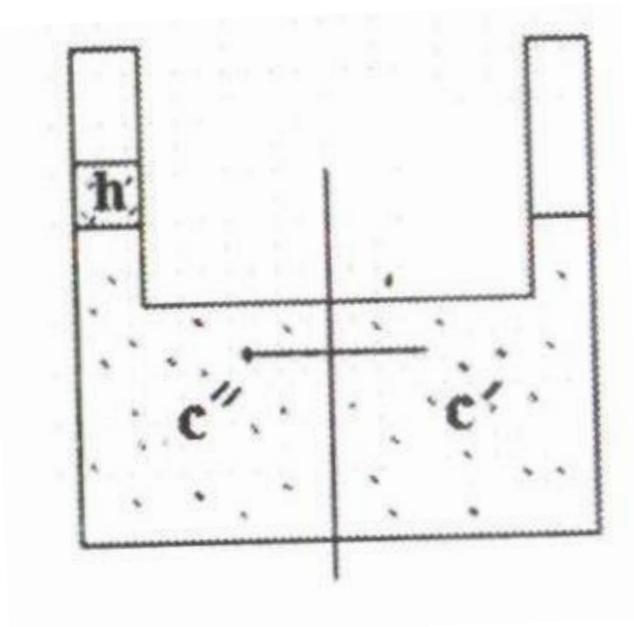
где m_o – масса растворенного вещества, m – масса частицы, V – объем системы, N_A – число Авогадро, ν – частичная численная концентрация, π –

осмотическое давление.

Для истинных растворов это уравнение имеет вид

$$\pi = m_o RT/MV = cRT/M,$$

где M – молярная масса растворенного вещества, c – весовая концентрация.



Осмотическое давление лиозолей значительно ниже, чем у истинных растворов из-за малой величины частичной концентрации. Из-за явлений агрегации оно непостоянно. Агрегация и дезагрегация наступают в коллоидах под действием даже слабых воздействий извне.

Можно показать, что для дисперсной фазы одной и той же природы и весовой концентрации c , если r_1 не равно r_2 , для двух систем

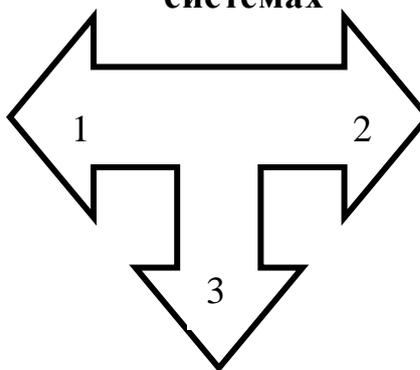
$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (2.3.10)$$

Осмометрия применяется для определения молекулярной массы ВМС, образующих истинные растворы.

Особенности осмотического давления в коллоидных системах

Мало по величине

(так как частицы достаточно велики и при одинаковой концентрации число частиц в коллоидной системе меньше, чем в истинном растворе → π уменьшается)



не постоянно

(по причине процессов агрегации ↔ дезагрегации)

Зависит от присутствия

электролитов

(по причине процессов агрегации ↔ дезагрегации)

$\pi_{\kappa} = \frac{m_{\kappa}}{M_{\kappa}} RT$ — осмотическое давление коллоидной системы,

$\pi_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{пр}}}{M_{\text{пр}}} RT$ — осмотическое давление примеси

Массы коллоидной частицы и частицы примеси различаются значительно:

$$M_{\kappa} = 100 \cdot m_n; \quad M_{\kappa} = 10^4 \cdot M_n$$

Следовательно:

$$\frac{\pi_{\kappa}}{\pi_n} = \frac{100 \cdot m_n \cdot M_n}{m_n \cdot 10000 \cdot M_n} = 0,01,$$

т.е. различаются в 100 раз.

Для коллоидных систем осмотическое давление не превышает 10 Па, в то время, как для истинных растворов при $c=10^2$ моль/м³ оно достигает 10⁵ Па.

2.3.4. Седиментационная устойчивость

Под влиянием гравитации крупные частицы оседают (седиментируют). При некотором размере частиц устанавливается равновесие их распределения по высоте.

Под седиментационной или кинетической устойчивостью системы

понимают ее способность сохранять равномерное распределение частиц по всему объему. При этом предполагается, что каждая частица свободна и находится в тепловом движении.

Кинетическая устойчивость дисперсных систем зависит от диффузии и седиментации.

Удельный диффузионный поток выражается уравнением

$$i_d = -Ddc/dx. \quad (2.3.11)$$

Для удельного седиментационного потока с учетом того, что для частицы, оседающей с постоянной скоростью, сила трения Bu равна силе тяжести mg , можно записать

$$i_c = uc = (mg/B)c, \quad (2.3.12)$$

где u – скорость седиментации, c – концентрация, m – эффективная масса частицы, B – коэффициент трения, g – ускорение свободного падения. Разделив уравнение (2.3.12) на уравнение (2.3.11), получим

$$\frac{i_c}{i_d} = -\frac{mgc}{kTdc/dx} = -\frac{v(\rho - \rho_0)gc}{kTdc/dx}. \quad (2.3.13)$$

Здесь v – объем частицы, ρ и ρ_0 – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Если $i_c/i_d \gg 1$, то преобладает седиментация, если знак неравенства обратный, то следует принимать во внимание диффузию. При равенстве потоков их отношение близко к единице, и в этом случае учитываются оба процесса.

Уравнение (2.3.13) можно преобразовать к виду:

$$\ln(c_o/c_h) = mgh/kT, \quad (2.3.14)$$

где c_o и c_h – концентрации на нулевом уровне и на уровне h .

Если концентрации заменить на давления, получается барометрическая формула гипсометрического закона для распределения молекул газа по высоте

$$\ln(P_o/P_h) = mgh/kT. \quad (2.3.15)$$

Гипсометрический закон справедлив для монодисперсных систем.

Расчеты показали, что для золя серебра частицы меньше 0,1 мкм равномерно распределены по объему, частицы более 10 мкм выпадают в осадок, а промежуточные частицы распределяются по высоте в соответствии с гипсометрическим законом.

2.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

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

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

При пропускании луча света через дисперсную систему могут иметь место:

1. Прохождение света.
2. Преломление света частицами дисперсной фазы.
3. Отражение света.
4. Рассеяние (опалесценция).
5. Абсорбция, или поглощение света дисперсной фазой.

Для дисперсных систем характерны рассеяние и абсорбция.

2.4.1. Рассеяние света

Как было отмечено выше, явление также носит название дифракция или опалесценция. Она вызывается светорассеянием и наблюдается в том случае,

если длина световой волны больше размера частиц дисперсной фазы. Проявляется опалесценция в виде сияния голубоватых оттенков при боковом освещении коллоидной системы.

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

$$I_p = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{v^2}{\lambda^4} I_0, \quad (2.4.1)$$

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

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

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

2. Интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату объема частицы.

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

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

5. Из-за малой величины v^2 опалесценция истинных растворов незначительна.

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

2.4.2. Абсорбция света

По закону Бугера – Ламберта – Бэра

$$I_n = I_o e^{-\varepsilon c l}, \quad (2.4.2)$$

где I_n – интенсивность прошедшего света, I_o – интенсивность падающего света, l – толщина поглощающего слоя, ε – молярный коэффициент поглощения, c – концентрация вещества. После логарифмирования получим

$$\ln (I_o/I_n) = \varepsilon c l . \quad (2.4.3)$$

Левую часть уравнения называют оптической плотностью раствора D , или экстинкцией, I_o/I_n – светопропусканием раствора, или относительной прозрачностью.

При $c = 1$ и $l = 1$, согласно (2.4.3),

$$\varepsilon = \ln I_o/I_n .$$

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

Закон Бугера – Ламберта – Бэра применим для зольей высокой дисперсности при небольшой толщине поглощающего слоя.

2.4.3. Оптические методы исследования

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

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

Разрешающая способность микроскопа составляет примерно половину длины световой волны. Это означает, что для обычного света (400–700 нм) можно видеть частицы не более 0,2 мкм. В ультрафиолетовой области фотосъемкой можно получить изображение частиц не более 0,1 мкм, а это

означает, что коллоидные частицы в обычный микроскоп невидимы. Поэтому для наблюдений используется ультрамикроскоп. Принцип его действия состоит в следующем: на коллоидную систему сбоку направляют сильный луч света и с помощью обычного микроскопа наблюдают свет, рассеянный отдельными частицами. При этом должны соблюдаться следующие условия:

1. Золь достаточно разбавлен, чтобы частицы не сливались друг с другом.
2. Размер частиц должен обеспечивать их видимость, но при этом не должны возникать дифракционные кольца. Обычно 0,002–0,005 мкм.
3. Коэффициенты преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды должны достаточно отличаться друг от друга, чтобы светорассеяние было значительным.

Электронная микроскопия позволяет достигать разрешения 5,0–10,0 нм. В этом случае вместо световых лучей используется поток электронов, длина волны которого зависит от разности потенциалов ускоряющего поля и составляет 0,02–0,05 ангстрема. Обычно увеличение составляет 5 000–50 000, а последующее фотоувеличение 5–10. Человеческий глаз может различить длину 0,2–0,5 мм, поэтому детали размером порядка 5,0 нм можно рассмотреть на электронной микрофотографии с увеличением 200 тысяч.

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

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

$$I_p = kcvI_o, \quad (2.4.4)$$

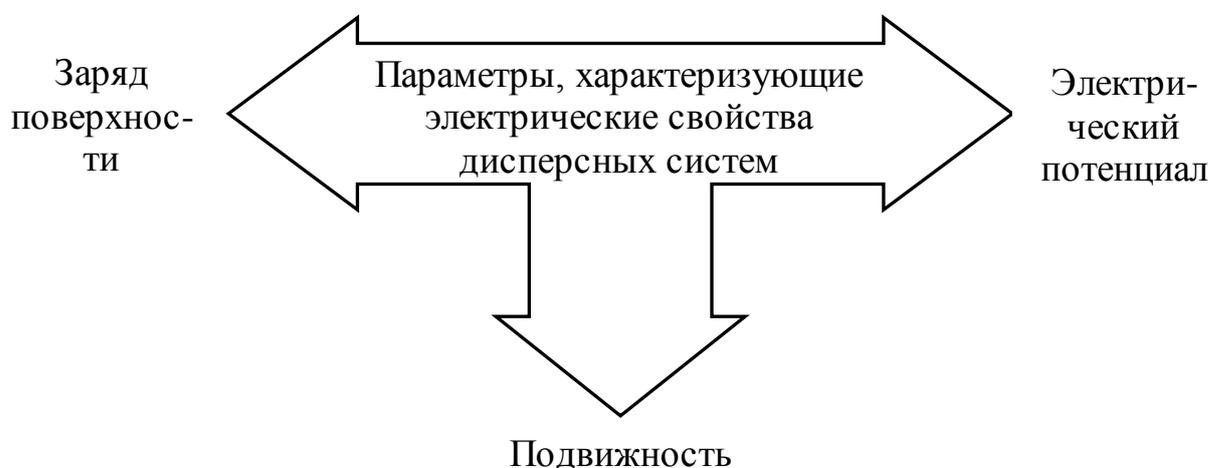
где c – объемная концентрация дисперсной фазы в системе.

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

освещают пучками света одинаковой интенсивности.

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

2.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ



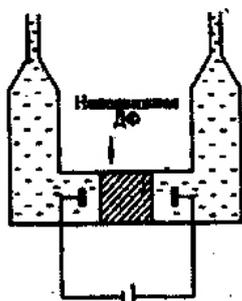
2.5.1. Электрокинетические явления

Электрокинетические явления связаны с наличием у частиц двойного электрического слоя. Это явления, при которых происходит движение двух фаз дисперсной системы относительно друг друга – либо под действием электрического поля, либо само движение вызывает образование электрического поля



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

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

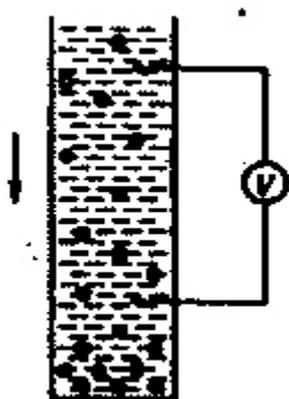


Если в U-образной трубке поставить кварцевую диафрагму, то при наличии внешнего электрического поля будет наблюдаться движение дисперсионной среды к отрицательному электроду. Это явление называется электроосмосом.

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

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

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



Разность потенциалов (теперь между разными уровнями жидкости) возникает и тогда, когда частицы кварца оседают по действием силы тяжести. Это так называемый *потенциал седиментации*. Частицы кварца имеют, как можно было сейчас убедиться, отрицательный заряд. Подвижные же противоионы из-

за диффузии отстают в своем следовании за частицами, что опять-таки приводит к разделению зарядов.

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

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

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

Ионы водорода переходят в раствор, а поверхность заряжается отрицательно.

2.5.2. Строение ДЭС

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

По теории Гельмгольца ДЭС – это плоский конденсатор, одна из обкладок которого находится на поверхности твердого тела, другая с противоположным зарядом - в жидкости. Падение потенциала в такой модели линейно. Схема такого слоя представлена на рис. 2.5.1.

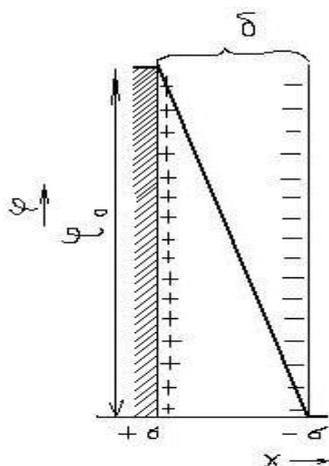


Рис. 2.5.1. Схема ДЭС по Гельмгольцу

Поверхностный заряд определяется по формуле

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varphi_0}{4\pi\delta}, \quad (2.5.1)$$

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

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

Недостатки теории:

- ✓ было установлено, что граница скольжения расположено от поверхности на большем расстоянии, чем молекулярные размеры;
- ✓ согласно этой теории $\zeta = \varphi$ но экспериментально, что $\zeta < \varphi$;
- ✓ т.к. по этой теории $\zeta = \varphi$, то они одинаково зависят от присутствии индифферентных электролитов. Однако было показано, что φ не зависит от присутствия индифферентных электролитов, а ζ зависит достаточно сильно.

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

имеет криволинейный характер.

На рис. 2.5.2 представлена схема строения ДЭС по Гуи–Чэпмену.

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

$$C_+ = C_\infty \exp(-Fz \varphi_ч / RT), \quad (2.5.2)$$

$$C_- = C_\infty \exp(Fz \varphi_ч / RT),$$

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

По Больцману $Fz \varphi_ч$ – работа переноса 1 моля ионов из объема раствора ($\varphi = 0$) до точки $\varphi_ч$. $\varphi_ч = \varphi_\infty = 0$

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

Линия АВ на рис. 2.5.2 – это плоскость скольжения при перемещении жидкой и твердой фаз. В этой точке реализуется потенциал ζ (дзета-потенциал), или электрокинетический потенциал. Именно этот потенциал определяет перемещение фаз при наложении электрического поля.

Если ввести в систему индифферентный электролит, то общий скачок потенциала не изменится. Однако при этом будет уменьшаться толщина диффузного слоя, так как для компенсации заряда потенциалопределяющих ионов требуется одно и то же число противоионов. Происходит сжатие ДЭС и меняется распределение в нем потенциала. Изменяется и дзета-потенциал, как это наглядно представлено на рис. 2.5.3.

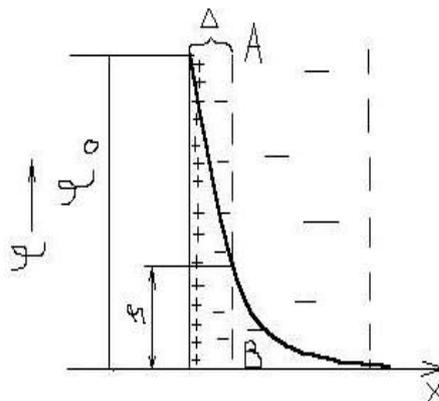


Рис. 2.5.2. Строение ДЭС по Гуи-Чэпмену

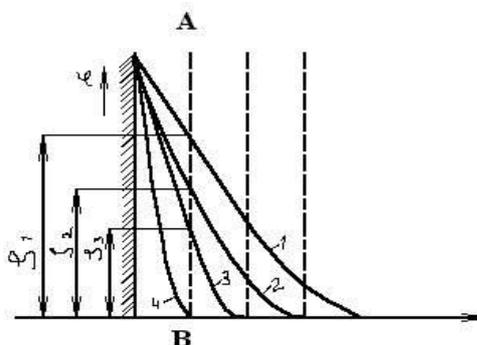


Рис. 2.5.3. Влияние индифферентного электролита на толщину ДЭС и дзета-потенциал (концентрация электролита растет от 1 к 4)

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

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

Недостатки теории:

- Не учитываются размеры ионов, они рассматриваются как точечные заряды;
- Не объясняется явление перезарядки;
- Согласно этой теории, различные ионы одинакового заряда должны одинаково сжимать ДЭС и снижать ζ -потенциал, но реально этого нет: чем больше радиус иона, тем сильнее он сжимает ДЭС и понижает ζ -потенциал.
- Работает только для разбавленных растворов.

Достоинства теории:

- ζ -потенциал рассматривается как часть φ -потенциала;
- Позволила понять действие индифферентных электролитов и ζ -потенциал

В 1924 году была предложена теория Штерна, которая объединила обе

рассмотренные выше теории.

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

2.5.3. Влияние различных факторов на дзета-потенциал

На электрокинетический потенциал влияют наличие в системе индифферентного электролита, рН среды, концентрация коллоидной системы, природа дисперсионной среды.

Индифферентным называют электролит, в составе которого нет ионов, способных достраивать кристаллическую решетку коллоидной частицы. При введении индифферентного электролита различают два случая:

1. в систему вводится электролит, имеющий одинаковый ион с противоионами ДЭС;
2. вводимый в систему электролит не имеет общих ионов с электролитом-стабилизатором.

В первом случае в соответствии с тем, что мы рассмотрели в теории Гуи-Чэпмена, наблюдается сжатие ДЭС, а дзета-потенциал стремится к нулю.

Во втором случае имеет место обмен противоионов коллоидной частицы на эквивалентное число одинаковых по знаку ионов индифферентного электролита.

При введении неиндифферентного электролита один из его ионов способен достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы, изменяя тем самым φ_0 , а находящийся с ним в паре ион одноименного заряда с противоионом будет сжимать ДЭС. На практике это приводит к тому, что с

ростом концентрации индифферентного электролита дзета-потенциал возрастает, потом падает, проходя через максимум (рис. 2.5.4).

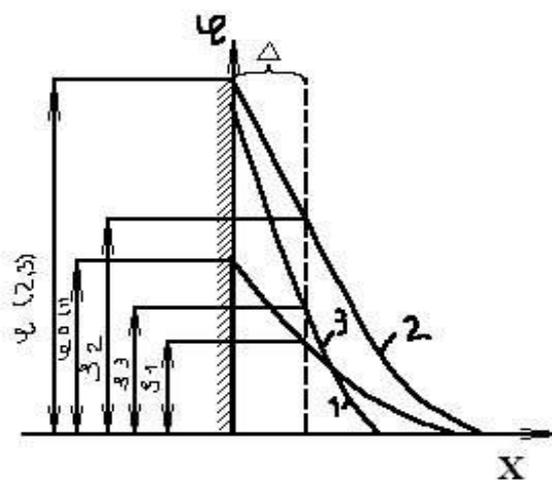


Рис.2.5.4. Влияние неиндифферентного электролита на φ_0 и дзета-потенциал: 1 – падение потенциала в ДЭС до введения электролита; 2 – падение потенциала в ДЭС после введения электролита; 3 – то же после введения значительного количества электролита

Ион водорода и гидроксил-ион способны адсорбироваться на твердой поверхности, поэтому pH среды влияет на дзета-потенциал.

При разбавлении коллоидной системы дзета-потенциал возрастает из-за увеличения толщины ДЭС. Если при разбавлении наблюдается десорбция потенциалоопределяющего иона с поверхности дисперсной фазы, то падает и φ_0 и дзета-потенциал.

При повышении температуры усиливается тепловое движение молекул и дзета-потенциал растет вместе с толщиной ДЭС. Но здесь также возможна десорбция потенциалоопределяющего иона с поверхности, которая как и в предыдущем случае приведет к падению обоих потенциалов.

С ростом полярности дисперсионной среды увеличивается дзета-потенциал.

2.5.4. Электрофорез и электроосмос

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

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

На рис. 2.5.5 приведена схема ДЭС по Гельмгольцу.

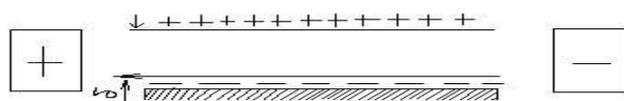


Рис. 2.5.5. Поведение ДЭС при электрокинетических явлениях

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

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

Пусть δ – расстояние между потенциалопределяющими ионами и противоионами, а σ – поверхностная плотность электричества, которая равна заряду жидкости с противоположным знаком. Эту систему можно рассматривать как конденсатор с разностью потенциалов между его обкладками ζ . Для плоскопараллельного конденсатора известна зависимость

$$\zeta = 4\pi\delta\sigma/\varepsilon, \quad (2.5.3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость. Это уравнение можно записать иначе:

$$\sigma = \varepsilon\zeta/4\pi\delta. \quad (2.5.4)$$

Если тангенциально к ДЭС приложить разность потенциалов E , а расстояние между электродами L , то градиент потенциала внешнего поля H определится как

$$H = E/L. \quad (2.5.5)$$

Электрическая сила, действующая тангенциально на единицу межфазной поверхности, находящейся в электрическом поле с градиентом потенциала H , и стремящаяся сдвинуть фазы относительно друг друга, равна

$$F_1 = \sigma H.$$

Сила трения на единицу поверхности раздела фаз по закону Ньютона определяется по формуле

$$F_2 = \eta (du/dl),$$

где η – динамическая вязкость жидкости, u – скорость движения жидкости относительно твердой стенки, l – толщина слоя жидкости, в котором меняется ее скорость (при данной схеме ДЭС $l = \delta$).

Приняв, что скорость течения жидкости в ДЭС линейно меняется с

расстоянием, получим

$$F_2 = \eta (u/ \delta). \quad (2.5.6)$$

В стационарных условиях $F_1 = F_2$ или

$$H = (u/ \delta). \quad (2.5.7)$$

Подставив σ из (2.5.4), получим уравнение Гельмгольца – Смолуховского:

$$U = \varepsilon \zeta H / (4 \pi \eta). \quad (2.5.8)$$

Скорость электрофоретического переноса можно отнести к единице градиента приложенного потенциала и получить

$$u_0 = u/ H = \varepsilon \zeta / (4 \pi \eta). \quad (2.5.9)$$

Здесь u_0 – электрофоретическая подвижность. Решив уравнение (2.5.8) относительно дзета-потенциала, получим

$$\zeta = 4 \pi \eta u / (\varepsilon H). \quad (2.5.10)$$

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

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

$$\zeta = 4 \pi \eta u / (\varepsilon H) = 4 \pi \eta u L \cdot 300 / (\varepsilon E). \quad (2.5.11)$$

Обычно дзета-потенциал выражают в вольтах, в этом случае значение, найденное по (2.5.11), следует умножить на 300, т. е.

$$\zeta = 4 \pi \eta u L \cdot 300^2 / (\varepsilon E). \quad (2.5.12)$$

При выводе сделан ряд упрощений. ДЭС представляет из себя не плоскопараллельный конденсатор, а конденсатор, одна из обкладок которого состоит из диффузно распределенных ионов. Допущение, что $du/dl = u/l$, условно, так как скольжение идет не в плоскости, а в слое конечной толщины, содержащем некоторое число противоионов. Изменение скорости в этом слое от расстояния не строго прямолинейно. Вязкость и диэлектрическая

проницаемость в ДЭС и в объеме раствора могут быть отличными друг от друга, что также не учитывалось.

2.5.5. Методы определения электрокинетического потенциала

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

При использовании электрофореза электрокинетический потенциал можно найти по уравнению (2.5.10) измерив скорость электрофоретического передвижения частиц в системе при известных градиенте потенциала напряжения, вязкости и диэлектрической проницаемости. Однако уравнение имеет ряд ограничений. Оно выведено из представлений о силах, действующих на ДЭС. Но при этом толщина ДЭС ($1/\kappa$) должна быть много меньше размера частиц, а вещество частицы не проводить электричество, и поверхностная проводимость на межфазной границе должна быть настолько мала, чтобы не влиять на распределение внешнего электрического поля.

На основе теории сильных электролитов Гюккель в 1924 г. вывел уравнение

$$u = \varepsilon \zeta H / (6 \pi \eta), \quad (2.5.13)$$

которое отличается от уравнения (2.5.8) на величину $2/3$.

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

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

$$u = f \varepsilon \zeta H / (\pi \eta). \quad (2.5.14)$$

Здесь f – функция от ka , a – радиус сферической частицы, κ – величина, обратная толщине ДЭС, она равна

$$(8\pi e^2 N_A \Sigma cz^2 / \epsilon kT)^{1/2}, f$$

зависит от формы частиц и их ориентации по отношению к полю.

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

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

В микроскопических методах используется методика наблюдения за движением частицы под микроскопом.

2.5.6. Практическое использование электрокинетических явлений

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

приэлектродном пространстве, электродные реакции.

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

2.6. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Образование структур в коллоидных и микрогетерогенных системах является следствием коагуляции этих систем и по мере увеличения концентрации дисперсной фазы проходит широкий “спектр” состояний – от истинно жидких (золи) через структурированные жидкости, гели, к твердообразным системам (например, цементный камень), обладающих многими признаками и свойствами твердого тела.

Коллоидные и микрогетерогенные системы с жидкой и твердой дисперсионной средой, как и все конденсированные системы, обладают определенными механическими свойствами – вязкостью, часто пластичностью, упругостью и прочностью. Эти свойства связаны со структурой систем, поэтому их называют *структурно-механическими* свойствами, или *реологическими*.

Коллоидные и микрогетерогенные дисперсные системы делятся на свободно дисперсные и связнодисперсные. Если дисперсионной средой является жидкость, то могут быть и переходные системы, отдельные частицы которых связаны друг с другом в рыхлые агрегаты, но не образуют сплошной структуры – структурированные жидкости.

На тип системы большое влияние оказывает концентрация дисперсной фазы. Коллоидные системы, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют, называются свободнодисперсными. При введении в такую систему стабилизатора, препятствующего сближению частиц и проявлению молекулярных сил между ними, можно значительно увеличить критическую концентрацию, при которой возникают связи между элементами структурной сетки. По своим свойствам такие коллоидные системы очень похожи на обычные жидкости, их вязкость мало отличается от вязкости дисперсионной среды и незначительно увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы.

В связнодисперсных системах концентрация дисперсной фазы может достигать высоких значений. Частицы в такой системе связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого не способны к взаимному перемещению, они образуют пространственную сетку или структуру. Однако следует отметить, что эти системы могут получаться и при малых концентрациях дисперсной фазы, если частицы анизометрической формы (палочки, пластинки). Так, золь V_2O_5 с палочкообразными частицами образует гель при содержании V_2O_5 0,01–0,001%.

Связнодисперсные системы обладают в известной степени свойствами твердых тел – способностью сохранять форму, некоторой прочностью, упругостью, эластичностью. Но из-за малой прочности связи между отдельными элементами структуры они легко разрушаются и эти системы приобретают способность течь.

Структурированные жидкости представляют собой системы с малой концентрацией дисперсной фазы, но с явно выраженной тенденцией частиц к слипанию. Они обладают промежуточными свойствами, эти системы способны течь, но они не подчиняются при этом законам течения обычных неструктурированных жидкостей.

2.6.1. Возникновение и особенности структур в коллоидных системах

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

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

Переход коллоидного раствора из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное называется *гелеобразованием*, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы – *гелями*. Вид такой структуры схематически изображен на рис. 10.1.

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

Специфическим свойством коагуляционных структур является *тиксотропия* – способность структур после их разрушения в результате какого-нибудь механического воздействия самопроизвольно

восстанавливаться во времени (обратимое превращения золя в гель). Сущность тиксотропии заключается в том, что связи, которые были разрушены при механическом воздействии, восстанавливаются в результате случайных удачных соударений частиц, находящихся в броуновском движении.

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

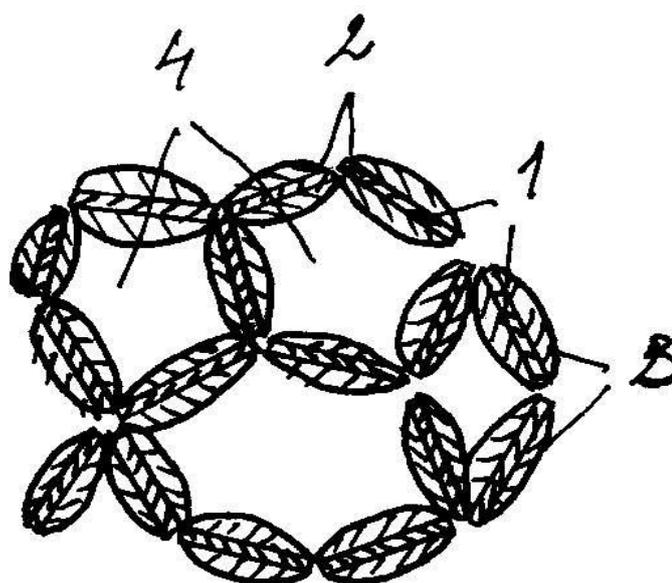


Рис.2.6.1. Строение пространственных структур, образующихся в лиозоле при астабилизации:

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

В технике часто используют тиксотропные свойства систем, например при бурении нефтяных скважин. Глинистые растворы прокачивают через скважину для промывания и удаления частиц измельченной выбуренной

горной породы. Благодаря тиксотропным свойствам этих растворов предупреждается осаждение частиц породы в скважине и заклинивание бурового инструмента при временной остановке бурения.

Системам с коагуляционными структурами очень часто присуще явление *синерезиса* – самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением из него дисперсионной среды, содержащейся в петлях геля. Причина синерезиса в том, что при гелеобразовании между элементами структуры образуется сравнительно малое число контактов. Затем в результате перегруппировки частиц, обусловленной их тепловым движением, число этих контактов увеличивается, что приводит к сжатию геля и выпрессовыванию из него дисперсионной среды. Синерезису благоприятствуют все факторы, способствующие коагуляции: увеличение концентрации электролита, повышение температуры, введение в систему десольватирующих агентов, гибкость и подвижность элементов коагуляционной структуры.

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

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

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

На образование связей и свойства этих структур сильно сказывается присутствие в системе модифицирующих добавок поверхностно-активных

веществ, изменяющих форму и размеры образующихся кристаллов, а также условия их срастания.

2.6.2. Вязкость истинных и коллоидных растворов

Жидкости обладают свойством, известным под названием вязкость, проявляющемся в сопротивлении жидкости при перемещении одной ее части относительно другой. Течение можно представить как перемещение тонких слоев жидкости, движущихся параллельно друг другу (рис. 2.6.2).

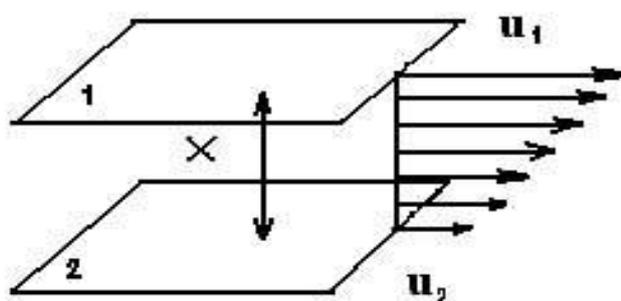


Рис. 2.6.2. Распределение скоростей движения жидкости между двумя параллельно движущимися слоями (1 и 2), находящимися на расстоянии x

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

Когда жидкость течет по трубке, ее масса разделяется на параллельные

слои (коаксиальные цилиндры). Слой жидкости, непосредственно прилегающий к стенкам, прилипает к ним и остается неподвижным, следующие же слои перемещаются с тем большей скоростью, чем ближе они к оси (центру) трубки.

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

$$F = \eta s (dU/dx), \quad (2.6.1)$$

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

Относя силу F к площади сдвига, уравнение (2.6.1) можно представить в виде

$$P = F/s = \eta (dU/dx), \quad (2.6.2)$$

где P – напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости.

Из уравнения (6.1) видно, что единицей вязкости является:

$$\eta = \frac{F}{s} \frac{dx}{dU}; \quad [\eta] = \text{н м с} / \text{м}^2 \text{ м} = \text{Н} / \text{м}^2 \cdot \text{с} = \text{Па} \cdot \text{с} \text{ или } [\eta] =$$

дина см с / см² см = дина с / см²; так как дина = г см / с², то $[\eta] = \text{г} / \text{см с}$.

Вязкость, равная 1 Па·с соответствует вязкости такой жидкости, у которой при градиенте скорости 1 м/с на 1 м сила трения между слоями площадью 1 м² равна 1 Н.

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

1 пуаз соответствует вязкости жидкости, при которой для поддержания градиента скорости в 1 см/с нужна сила в 1 дин на см². Для сравнительно маловязких жидкостей пользуются величиной в 100 раз меньшей – сантипуазом (сП).

Вычисленная из уравнения Ньютона вязкость в условиях ламинарного

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

Ламинарное течение жидкости по трубкам описывается уравнением Пуазейля (1842 г.):

$$V = \pi r^4 P / (8\eta l) , \quad (2.6.3)$$

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

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

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

$$Re = Ur\rho/\eta , \quad (2.6.4)$$

где ρ – плотность жидкости.

Как видно из уравнения (2.6.4), ламинарное движение переходит в турбулентное при тем меньших скоростях, чем больше радиус трубки и плотность жидкости и чем меньше ее вязкость. Наличие в жидкости взвешенных частиц, особенно неправильной формы, способствует так называемой *ранней* турбулентности, т. е. ламинарное течение переходит в

турбулентное при значительно меньших значениях Re .

2.6.3. Определение вязкости жидкостей

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

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

$$\eta = 2r^2(\rho - \rho_0)g / (9U), \quad (2.6.5)$$

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

Из уравнения (2.6.5) следует, что скорость падения шарика обратно пропорциональна вязкости жидкости.

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

$$\eta = \pi r^4 \rho \tau / (8lV), \quad (2.6.6)$$

где V – объем жидкости, вытекшей за время τ ; остальные обозначения те же, что и в формуле (2.6.3).

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

$$\eta / \eta_0 = P \tau / P_0 \tau_0. \quad (2.6.7)$$

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

$$\eta / \eta_0 = \rho \tau / \rho_0 \tau_0 \quad (2.6.8)$$

откуда $\eta = \eta_0 \rho \tau / \rho_0 \tau$

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

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

Вязкость жидкости рассчитывают по формуле

$$\eta = K(m - m_0) / n, \quad (2.6.9)$$

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

На практике часто применяют не абсолютные, а относительные

методы определения вязкости, что позволяет исключить из расчетов константы приборов. Измеряют время падения шарика, время истечения или другие параметры для стандартной жидкости, а затем для исследуемой жидкости. Поскольку значения вязкости пропорциональны измеренным величинам, то, зная вязкость стандартной жидкости, можно вычислить вязкость исследуемой. Так как вязкость сильно зависит от температуры, ее измеряют при постоянной температуре, термостатируя прибор.

2.6.4. Зависимость эффективной вязкости коллоидных систем от скорости течения

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

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

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

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

2.6.5. Структурная вязкость

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

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

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

Для систем с пластическим течением уравнение Ньютона заменяется уравнением Бингама:

$$P - \theta = \eta' (dU/dx) \quad \text{или} \quad P = \eta' (dU/dx) + \theta, \quad (2.6.10)$$

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

При отсутствии структурной сетки значение θ равно нулю и уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона, а пластическая вязкость η' – в

истинную вязкость жидкости. Как только P превысит θ и начнется течение, вязкость системы принимает постоянное значение. При таких условиях зависимость dU/dx от P выражается прямой линией.

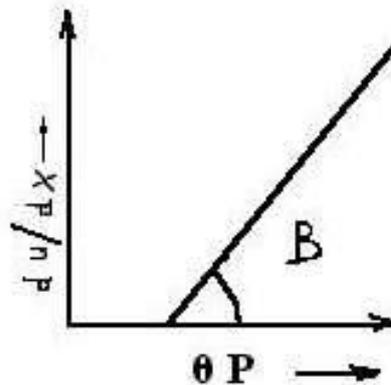


Рис. 2.6.3. Зависимость dU/dx от P для пластической системы по Бингаму

Согласно этому рисунку, пластическую вязкость можно выразить так:

$$\eta^6 = \frac{P - \theta}{dU/dx} = \text{ctg } \beta. \quad (2.6.11)$$

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

3.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Занятия по коллоидной химии проводятся параллельно с изучением теоретического курса выполнением лабораторного практикума, предназначенного для более глубокого познания основ предмета, овладения современными методами и навыками экспериментальной работы, а также ознакомление студентов со способами количественной оценки свойств дисперсных систем и протекающих в них коллоидно- химических процессов.

3.1. Лабораторные работы

Лабораторные работы- это активная форма самостоятельной работы студентов, целью которых является обеспечение углубленного изучения теоретических основ учебной дисциплины, ознакомление с современными методами и навыками экспериментирования. Лабораторные работы развивают у студентов помимо определенных умений и навыков инициативу, наблюдательность и самостоятельность.

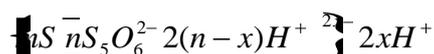
Работа 1. Получение золей

1.Высокодисперсный золь серы

Для получения устойчивых высокодисперсных золей серы наибольшее значение имеет место метод окисления. К образованию коллоидной серы могут привести реакции окисления сероводорода кислородом воздуха и сернистым газом. При взаимодействии сероводорода с окислителями наряду с серой обычно образуются полиотионовые кислоты (главным образом, пентатионовая кислота $H_2S_5O_6$).

Получающиеся при окислении сероводорода золи серы хорошо известны в практике качественного анализа, так как они постоянно получают при работе с сероводородом и сернистым аммонием.

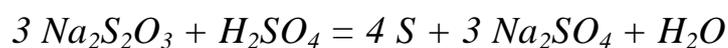
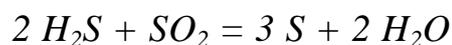
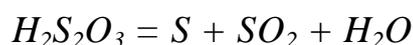
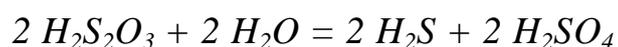
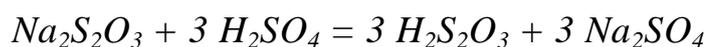
Золи серы стабилизированы пентатионовой кислотой. Предполагаемая формула мицеллы может быть написана следующим образом:



Такие золи серы отличаются высокой устойчивостью по сравнению с золями, полученными по методу замены растворителя; осадки, получающиеся при их коагуляции солями, содержащими одновалентные катионы, самопроизвольно пептизируются при удалении коагулянтов.

Наиболее удобно получать гидрозоль серы из гипосульфита, действуя на него серной кислотой. В этом случае сера получается при разложении серноватистой кислоты и окислении сероводорода сернистым газом.

Происходящие реакции можно схематически изобразить так:



Тиосерная кислота частично превращается в более устойчивую пентатионовую кислоту, которая является стабилизатором коллоидных частиц серы:



Реакцию ведут при охлаждении льдом и обязательно под тягой.

Порядок выполнения работы следующий: отвешивают 10 г кристаллического гипосульфита ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) и растворяют при слабом нагревании и перемешивании в 6 мл воды. В стакан емкостью 100-150 мл отмеривают мерным цилиндром или бюреткой 7,6 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Стакан с кислотой погружают в снег или мелко размельченный лед. При непрерывном перемешивании стеклянной палочкой к кислоте медленно приливают из капельной воронки приготовленный

раствор гипосульфита. В результате реакции образуется густая желтая масса; к ней прибавляют 20 мл воды и нагревают, изредка перемешивая, в течение 30 минут на кипящей водяной бане; затем охлаждают. Полученный молочно-белый золь серы содержит значительный избыток электролитов (серную кислоту, сернокислый натрий и др.).

Для удаления электролитов золь серы после охлаждения коагулируют, добавляя к нему 2 мл насыщенного раствора хлористого натрия.

Скоагулировавший золь взбалтывают и наполняют им две пробирки центрифуги. Пробирки устанавливают в два диаметрально расположенные гнезда центрифуги и в течение 2 минут центрифугируют при небольшом числе оборотов ротора (не более 1000 об/мин).

Затем пробирки вынимают, сливают жидкость и осторожно с помощью шпателя или стеклянной палочки выбирают осадок и переносят его на складчатый фильтр. Затем осадок промывают 100-150 мл дистиллированной воды. При этом осадок пептизируется и через фильтр проходит молочно-белый гидрозоль серы.

Часть этого золя разбавляют в другой колбе водой в 200 раз и проводят нефелометрические измерения.

2. Монодисперсный золь серы по Ла-Меру.

К 250 мл дистиллированной воды в стакане на 0,5 л добавить 1 мл 0,4 н. H_2SO_4 , нагреть стакан в термостате U-10 до $30^\circ C$ и, не вынимая стакан из термостата, быстро добавить при хорошем перемешивании 0,25 мл 1,6 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Быстро образующиеся в момент сливания растворов частицы затем медленно растут по мере разложения гипосульфита. После термостатирования в течение 2 часов для прекращения дальнейшего роста частиц к раствору добавить 1 мл 0,1 н. спиртового раствора иода. Изучить конус Тиндаля полученного золя при разных углах наблюдения.

3. Золи канифоли и серы по Веймарну.

К 20 мл дистиллированной воды добавляют по каплям при сильном перемешивании 1 мл 0,1%-ного спиртового раствора канифоли или серы.

Работа 2. Седиментационный анализ дисперсных систем.

Цель работы: определение размеров частиц в исследуемой дисперсной системе (порошке); построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

Оседание частиц в жидкости происходит под действием силы тяжести - веса частицы, который для частиц шарообразной формы с учетом гидростатической поправки равен:

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0)$$

где ρ - плотность вещества частицы, ρ_0 - плотность жидкости, g - ускорение силы тяжести. Оседанию частицы противодействует сила вязкого сопротивления жидкой среды, определяемая по закону Стокса вязкостью среды, радиусом частицы и скоростью ее оседания dh/dt :

$$f = 6 \pi \eta r \frac{dh}{dt} \quad (3)$$

где h - вертикальная координата, t - время. Скорость оседания и сила трения растут, пока не выполнится условие $p=f$; это дает связь радиуса r и dh/dt :

$$r = \left[\frac{9}{2} \frac{dh/dt}{(\rho - \rho_0)} \right] = K \sqrt{dh/dt} \quad (4)$$

где величина K постоянна для данной системы и условий опыта. Это позволяет по скорости оседания определить радиус частиц, например с помощью номограммы, составленной проф. Н.А.Фигуровским. Если частицы имеют несферическую форму, то по скорости седиментации определяется эквивалентный радиус - радиус сферических частиц, оседающих со скоростью dh/dt .

Проведение седиментационного анализа возможно только в условиях, исключающих агрегирование частиц, то есть для агрегативно устойчивых

систем. Во избежание влияния соседних частиц на оседание отдельной частицы дисперсная система должна быть достаточно разбавленной (с концентрацией дисперсной фазы не выше 0,5-1%).

Уравнение (4) применимо для водных суспензий с частицами размером от 1 до 100 мкм. Частицы размером более 100 мкм значительную часть пути движутся с такой скоростью, при которой происходит турбулентное движение жидкости, и уравнение Стокса становится неприменимым. Частицы размером менее 1 мкм оседают крайне медленно (сутки и более) и могут образовывать седиментационно-устойчивые системы, в которых седиментации заметно противодействует диффузия. Пределы значений радиусов частиц, которые можно определить седиментационным анализом, можно расширить, применяя в качестве дисперсионной среды жидкость с большими значениями плотности и вязкости, а также используя центробежное поле (в центрифугах и ультрацентрифугах).

Для проведения седиментационного анализа разбавленную суспензию (или эмульсию) тщательно размешивают и определяют изменение во времени t веса осадка P на чашечке. Из полученной кривой накопления осадка $P(t)$ рассчитывают кривые распределения частиц по размерам (см. ниже).

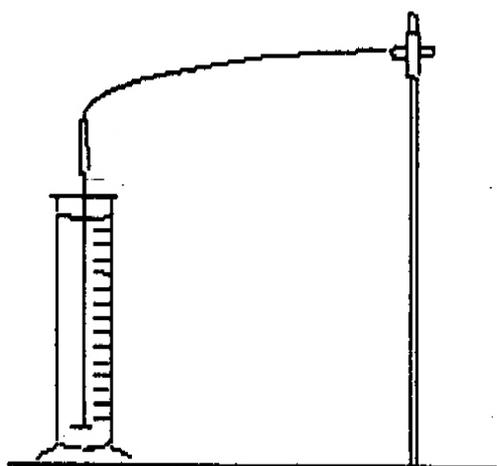
Порядок проведения седиментационного анализа

Седиментационный анализ может проводиться с помощью весов Фигуровского или торсионных весов. Прежде чем начинать работу необходимо ознакомиться с приводимым ниже описанием соответствующих весов и выполнить необходимые подготовительные операции. Опыты проводят на мелко измельченном кварце, углекислом кальции или сульфате бария - по указанию преподавателя; плотность кварца равна $2,7 \text{ г/см}^3$, углекислого кальция $2,8 \text{ г/см}^3$, сульфата бария $4,5 \text{ г/см}^3$.

Седиментометр Фигуровского

В этом варианте прибора в качестве силоизмерителя используется

упругий кварцевый шпиг. Прежде чем приступить к седиментационному анализу, проверяют, подчиняется ли деформация шпига микровесов Фигуровского закону Гука. Для проверки к концу шпига подвешивают микрошкалу и легкую металлическую чашечку. На чашечку пинцетом накладывают разновес, постепенно увеличивая нагрузку p от 100 до 10000 мг, и с помощью отсчетного микроскопа измеряют деформацию шпига в делениях микрошкалы Y . По полученным данным строят график $Y(p)$. Если деформация соответствует закону Гука, зависимость $Y(p)$ должна быть прямолинейной. В случае заметных отклонений от прямолинейной зависимости шпиг нужно заменить другим.



Затем производят установку прибора. В стеклянный цилиндр с нанесенной на его стенку миллиметровой шкалой наливают почти до верха, но в пределах миллиметровой шкалы, воду, прокипяченную для удаления растворенного воздуха (или другую жидкость по указанию преподавателя).

Объем налитой воды определяют с помощью мерного цилиндра. Наполненный водой цилиндр устанавливают на столе так, чтобы конец шпига находился над цилиндром приблизительно на его оси. На конец шпига подвешивают стеклянную чашечку с микрошкалой. Перемещая шпиг вверх и вниз по стойке штатива, погружают чашечку на такую глубину, чтобы она находилась в 2-3 см от дна цилиндра. Окончательно устанавливают наполненный водой цилиндр в такое положение, чтобы стеклянный подвес чашечки располагался возможно ближе к оси цилиндра, и края чашечки были на равных расстояниях от стенок цилиндра.

Затем производят установку микроскопа. Передвигая штатив, в котором закреплен микроскоп, и изменяя высоту его установки, наводят трубу микроскопа на нижнюю часть микрошкалы так, чтобы в поле зрения были

четко видны деления микрошкалы. Отсчет делают по горизонтальной нити окуляра, которая также должна быть хорошо видна. Не следует добиваться установки микроскопа на нулевое деление микрошкалы, - отсчет можно начинать с любого ее деления, приняв его за начальное, и в дальнейшем брать разность отсчетов.

В течение всего опыта надо тщательно следить за тем чтобы не нарушить эту установку, так как если чашечка коснется стенок цилиндра, изменится глубина ее погружения, или сместится микроскоп, необходимо будет повторить опыт.

Затем берут навеску вещества для приготовления 0,5% суспензии. Предварительно сняв с крючка весов чашечку, в цилиндр с водой (не сдвигая его с места) всыпают взятую навеску вещества и тщательно перемешивают суспензию в течение 2-3 мин с помощью металлической дисковой мешалки, добиваясь равномерного распределения частиц суспензии по всему объему.

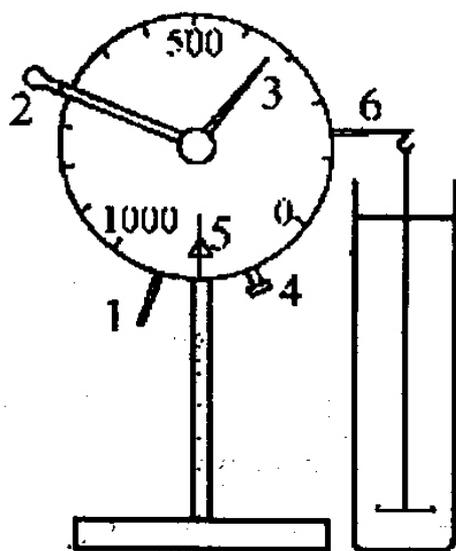
Вынув мешалку, быстро погружают в суспензию чашечку и подвешивают ее к весам. Приблизительно через 15 с, когда прекратятся колебания и затухнут конвекционные токи в жидкости, вызванные погружением чашечки, делают первый отсчет по шкале весов и одновременно включают секундомер. Этот отсчет соответствует начальному моменту счета времени ($t = 0$). Секундомер остается включенным в течение всего опыта.

Скорость седиментации полидисперсной суспензии наибольшая в начале опыта, поэтому сначала отсчеты берут через 30 с. Через некоторое время промежутки между отсчетами увеличиваются до 1 мин, затем до 5 мин. В конце опыта отсчеты делают через 10-15 мин.

Опыт ведут до тех пор, пока не закончится процесс оседания, и два последующих отсчета, сделанные через 10-15 мин, не дадут одинаковых или очень близких значений. По миллиметровым делениям на стенке цилиндра определяют и записывают высоту столба суспензии H , равную расстоянию от верхнего уровня жидкости в цилиндре до дна чашечки.

В тетрадь записывают время от начала опыта и соответствующие ему показания шкалы Y . Вычисляют разности ΔY между отсчетами по шкале Y и начальным отсчетом Y_0 . Эти разности пропорциональны весу осадка P на чашечке седиментометра.

На миллиметровой бумаге в крупном масштабе вычерчивают кривую накопления осадка, откладывая по оси абсцисс время от начала опыта, а по оси ординат разность отсчетов по шкале весов Y .



Рассчитывают интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам (см. ниже).

Торсионные весы.

При работе с торсионными весами необходимо прежде всего проверить правильность установки весов по уровню. Затем проверяют положение равновесия весов следующим образом: снимают металлическую чашечку и к промежуточному подвесу вместо чашечки подвешивают проволочный грузик 500 мг; затем перемещением вправо рычага арретира 1 освобождают коромысло и с помощью рукоятки 2 устанавливают стрелку-указатель 3 в крайнее положение (на деление 500 шкалы весов). Весы находятся в равновесии тогда, когда указатель равновесия 5 находится против вертикальной линии равновесия, нанесенной на шкале. Если при установке стрелки-указателя 3 на цифру шкалы 500 (при грузе 500 мг) указатель равновесия 5 не находится против вертикальной линии, его приводят к этому положению, вращая винт 4. После этого арретируют весы, перемещая рычаг 1 влево.

В стеклянный цилиндр с миллиметровыми делениями наливают дистиллированную воду до уровня на 1-2 см ниже края цилиндра, устанавливают цилиндр с правой стороны прибора и в воду погружают

стеклянную или металлическую чашечку, подвешивая ее на петле тяги коромысла весов 6. Надо следить за тем, чтобы на чашечке не было пузырьков воздуха и цилиндр был установлен в таком положении, чтобы чашечка располагалась симметрично по отношению к стенкам цилиндра.

Затем освобождают арретир весов (передвигая рычаг 1 вправо) и приводят весы к равновесию, перемещая рукоятку 2 указателя 3 против часовой стрелки до тех пор, пока сместившийся влево указатель равновесия 5 не окажется против вертикальной линии. Записывают отсчет по шкале весов - эта цифра соответствует начальному отсчету опыта, то есть весу чашечки без осадка в воде.

По миллиметровой шкале на стенке цилиндра определяют высоту столба H жидкости над чашечкой (расстояние от дна чашечки до уровня воды в цилиндре). Затем арретируют весы (рычаг 1 передвигают влево), измеряют объем налитой в цилиндре воды и прямо в цилиндре готовят 0,5% суспензию мелко измельченного кварца или углекислого кальция; необходимую для этого навеску порошка рассчитывают и отвешивают на весах.

Приготовленную суспензию в цилиндре тщательно перемешивают с помощью специальной дисковой мешалки. Перемещая диск вверх и вниз в течение 2-3 мин, добиваются равномерного распределения частиц суспензии по всему объему. Не прекращая перемешивание, ставят цилиндр с правой стороны прибора и, вынув мешалку, быстро погружают в суспензию чашечку, подвешивая ее к петле коромысла весов 6. Одновременно с погружением чашечки пускают в ход секундомер и освобождают арретир весов (рычаг 1 перемещают вправо).

При оседании частиц на чашечку указатель равновесия 5 перемещается вправо. Первый отсчет делают через 10 сек от начала опыта. Рукояткой 2 плавно перемещают стрелку-указатель 3 (которая была оставлена в положении начального отсчета) в направлении против часовой стрелки до равновесия весов (то есть до установки указателя равновесия 5 против черты).

По мере накопления осадка на чашечке указатель равновесия смещается влево; при каждом отсчете его нужно возвращать в положение равновесия рукояткой 2. Приводить весы к равновесию следует непосредственно перед началом отсчета. Отсчеты по шкале весов с помощью стрелки 3 делают только после установления равновесия. Показания шкалы пропорциональны весу осадка, осевшего на чашечку к данному моменту времени.

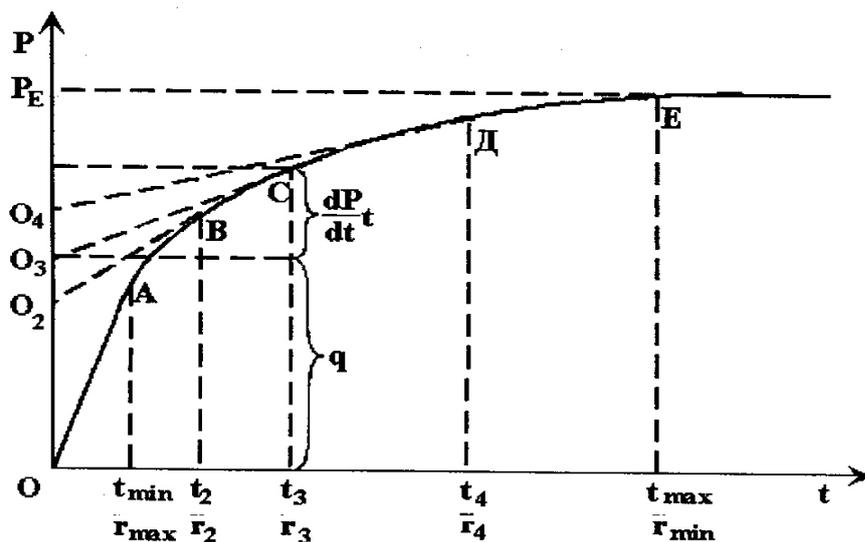
По окончании измерений необходимо арретировать весы (рычаг 1 передвинуть влево), установить стрелку указателя 3 на 0 шкалы, снять и вымыть чашечку и цилиндр.

Расчет кривых распределения частиц по размерам по кривым накопления осадка.

Кривая накопления осадка полидисперсной системы имеет начальный прямолинейный участок, который отвечает оседанию частиц всех размеров; он заканчивается при времени t_{min} , когда самые крупные частицы с радиусом $r_{max} = K(H/t_{min})^{1/2}$ пройдут весь путь H от верха цилиндра до чашечки (рис. 3.). После завершения оседания всех частиц вес осадка перестает изменяться; соответствующее время t_{max} позволяет определить радиус самых малых частиц $r_{min} = K(H/t_{max})^{1/2}$.

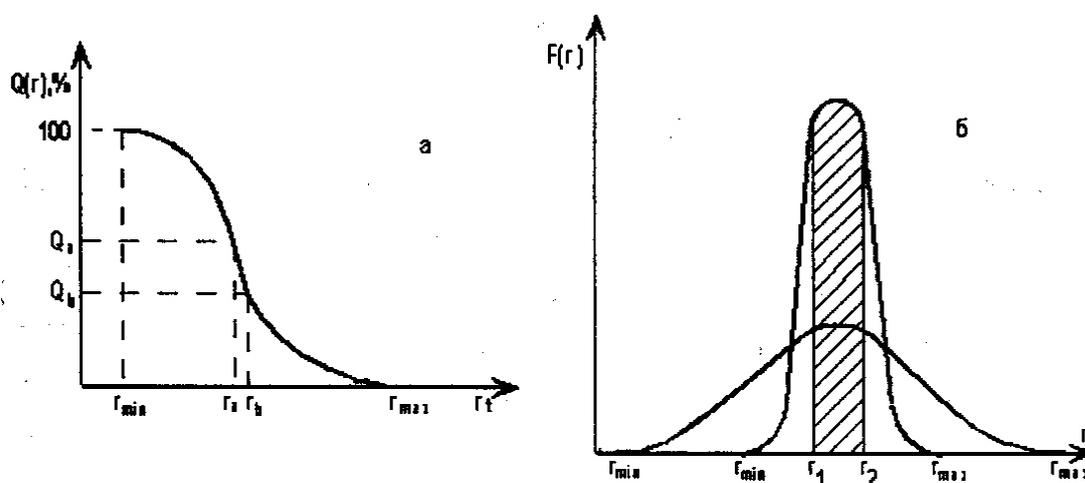
Накопление осадка в процессе оседания частиц описывается уравнением Сведберга-Одена:

$$P_i = q_i + \left(\frac{dP}{dt} \right) t_i \quad (5)$$



где P_i - общий вес осадка, накопившегося ко времени t_i , q_i - вес частиц, полностью осевших к данному времени t_i , т.е. имеющих радиус больший $r_i = K(H/t_i)^{1/2}$; $(\frac{dP}{dt})_i$ - скорость накопления осадка в момент времени t_i , которая определяется оседанием частиц с размером, меньшим r_i .

Это уравнение позволяет рассчитать фракционный состав дисперсной фазы, воспользовавшись имеющейся в практикуме программой для ЭВМ или при помощи графического метода. Величина q_i численно равна отрезку, отсекаемому на оси ординат касательной, проведенной к седиментационной кривой в точке, соответствующей времени t_i .



Результаты седиментационного анализа представляют в виде зависимостей, отражающих распределение частиц по размерам. Кривая интегральной функции распределения (рис. а) изображает содержание (в вес.%) частиц с радиусами, большими данного r . Интегральная кривая обычно имеет S-образную форму с характерной точкой перегиба, соответствующей размеру частиц, весовая доля которых в данной дисперсной системе максимальна. С помощью интегральной кривой распределения частиц по размерам легко определить процентное содержание частиц с размерами, находящимися в заданном интервале от r_a до r_b : оно равно разности соответствующих ординат $Q_a - Q_b$.

Для построения интегральной кривой распределения на оси абсцисс откладывают значения радиусов в интервале $r_{min} - r_{max}$, а на оси ординат относительное содержание по весу частиц с радиусом от r_{max} до данного

радиуса r_i , то есть частиц с радиусами, большими r_i .

Для этого на кривой накопления (рис. 3) выбирают 7-8 точек (В, С, D и т.д.), соответствующих наибольшей кривизне, опускают из них перпендикуляры на ось абсцисс и определяют соответствующие этим точкам значения t_i , которые записывают в таблицу (значения t_{min} и t_{max} определяют, как указано выше). Рассчитывают значения $r_{max} \dots, r_i \dots, r_{min}$ по формуле $r = K(H/t)1/2$ и записывают их в таблицу. Радиусы можно рассчитывать также с помощью номограммы (выдается лаборантом).

Таблица 1. Данные для построения интегральной кривой распределения

t	r	Q
t_{min}	r_{max}	0%
t_i	r_i	$(OO_i/OPE)100\%$
t_{max}	r_{min}	100%

Проводя в этих точках касательные до пересечения с осью ординат (рис.3), графически определяют величины относительного содержания частиц с радиусами большими r_i , то есть выраженные в процентах отношения длин отрезков OO_i к длине отрезка OPE. По данным, записанным в таблице, строят график интегральной функции распределения частиц по размерам $Q(r_i)$. Можно рекомендовать также иной способ графической обработки кривой накопления. Отрезок OPE на оси ординат разбивают на 8-10 примерно одинаковых отрезков и через точки O_i проводят касательные к кривой накопления $P(t)$. По полученным точкам В, С, D определяют соответствующие значения t и рассчитывают значения радиусов r .

Дифференциальная функция распределения (рис. б) $F(r) = dQ/dr$ дает более наглядное представление о фракционном составе суспензии. Для ее построения на интегральной кривой определяют значения ΔQ для нескольких интервалов радиусов Δr и рассчитывают значения $F(r) = dQ/dr$; полученные

данные заносят в таблицу.

Таблица 2. Данные для построения дифференциальной кривой распределения.

r	Δr	\bar{r}	ΔQ	$F(r) = \frac{dQ}{dr}$
r_{max}				0
r_i r_{i+1}	$r_i - r_{i+1}$	$\frac{r_i + r_{i+1}}{2}$	$Q_{i+1} - Q_i$	$\frac{\Delta Q}{r_i - r_{i-1}}$
r_{min}				0

На графике откладываются значения $F(r) = \Delta Q / \Delta r$ в зависимости от среднего радиуса. Кривая распределения должна быть ограничена значениями r_{min} и r_{max} .

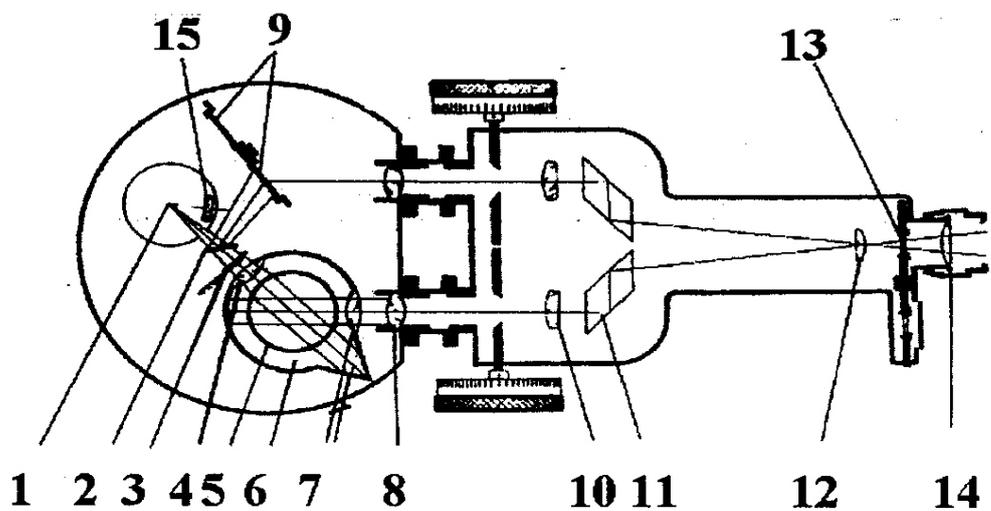
Работа 3. Оптические методы исследования дисперсных систем.

Приборы для изучения рассеяния света дисперсными системами делятся на нефелометры и турбидиметры; в качестве последних используются также абсорбциометры, колориметры и спектрофотометры. Нефелометрами называются приборы, непосредственно измеряющие интенсивность света, рассеянного в определенном направлении (или, реже, в различных направлениях). Турбидиметры измеряют общее рассеяние света под всеми углами по уменьшению интенсивности проходящего света (по эффективной абсорбции света) и могут, вообще говоря, применяться лишь для бесцветных золь. По методам регистрации все приборы делятся на визуальные и фотоэлектрические с различными типами фотоэлементов и фотоумножителей. Фотоумножители применяются обычно в нефелометрах, поскольку в них необходимо измерять весьма слабые световые потоки. Ниже приведены краткие описания основных приборов, используемых в

практикуме.

1. Визуальный нефелометр НФМ

Нефелометр НФМ предназначен для измерений светорассеяния под углом 135° в коллоидных системах с жидкой дисперсионной средой. Определение интенсивности светорассеяния производится путем сравнения потока, рассеянного исследуемой системой, с потоком от эталонного рассеивателя прибора. При измерениях световые потоки уравниваются с помощью диафрагмы с переменной площадью. Схема прибора приведена на рис.



Световой поток от лампы 1 падает на полупрозрачную пластинку 2, которая делит его на две части. Левый световой поток проходит через цилиндрическую линзу 3 (только при работе с малыми объемами жидкости в узких пробирках; при работе с широкими пробирками линза 3 выдвигается из светового потока), затем через конденсор 4 и попадает в камеру 6 с дистиллированной водой, в которой помещается стаканчик или пробирка 5 с исследуемой системой. Прямой световой поток, прошедший через дистиллированную воду и стаканчик, гасится в светоловушке. Свет, рассеянный частицами дисперсной фазы исследуемой системы, пройдя через объектив 7 и насадку с линзой 8, попадает в фотоэлектрическую насадку.

Правый световой поток (поток сравнения) попадает на один из 4 эталонных рассеивателей 9; интенсивность рассеянного света растёт

примерно в 2 раза при переходе от предыдущего рассеивателя к последующему. Световой поток от рассеивателя через вторую линзу насадки 8 попадает в фотометрическую насадку. Световые потоки, попавшие в фотометрическую головку, проходят соответствующие измерительные диафрагмы, каждая из которых связана со своим барабаном (правым и левым).

Оба потока объективами 10 и призмами 11 и 12 сводятся к оси окуляра 14 и, пройдя светофильтр 13, попадают в глаз наблюдателя, который видит поле зрения в форме круга, разделенного пополам вертикальной линией, причем яркость левой половины поля зрения определяется световым потоком, прошедшим правую диафрагму, а яркость правой половины поля зрения определяется световым потоком, прошедшим левую диафрагму.

На измерительных барабанах нанесены 2 шкалы. Одна шкала - цифры окрашены в черный цвет - называются шкалой светопропускания. На ней в % нанесено отношение площади диафрагмы при данном раскрытии к площади при максимальном ее раскрытии. На второй шкале - цифры окрашены в красный цвет - нанесена оптическая плотность. При измерениях с окрашенными коллоидными растворами перед окуляром прибора устанавливают светофильтр, причем выбирают такой светофильтр, цвет которого близок к окраске исследуемого раствора в проходящем свете. Для бесцветных систем применяют зеленый светофильтр.

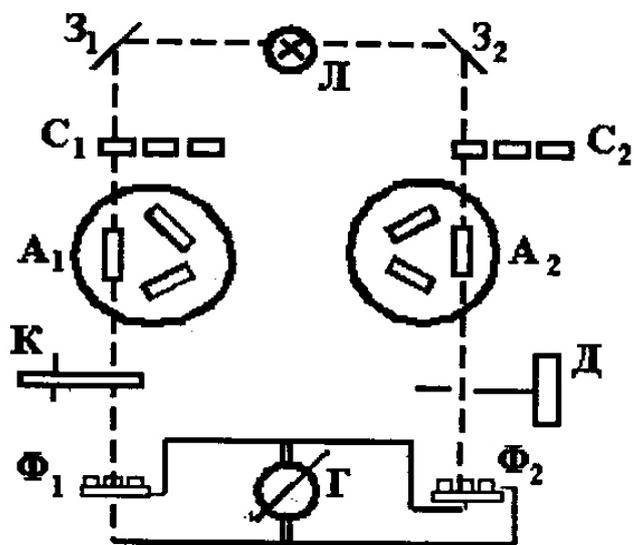
Характеристики светофильтров приведены в следующей таблице:

Номер светофильтра	1	2	3	4	5	6
Длина волны, нм	633	541	478	610	530	410

2. Фотоэлектроколориметры-нефелометры типа ФЭК.

(ФЭК, ФЭКН, ФЭК-М, ФЭК-52, ФЭК-56, ФЭК-56М, ФЭК-60).

Фотоэлектрические колориметры-нефелометры типа ФЭК предназначены для определения концентрации жидких окрашенных растворов путем сравнения световых потоков, проходящих через эталонную и испытуемую жидкости. Приборы относятся к типу объективных приборов, в основу которых положен принцип уравнивания двух световых потоков - измерительного и компенсационного - при помощи переменной щелевой диафрагмы.



На рис. приведена принципиальная схема большинства приборов типа ФЭК (кроме ФЭК-56 и ФЭК-60).

Световые пучки от лампы Л, отразившись от зеркал 31 и 32, проходят через светофильтры С1 и С2, кюветы А1 и А2 и попадают на фотоэлементы Ф1 и Ф2. Фототок фотоэлементов Ф1 и Ф2 усиливается усилителем постоянного тока (на схеме не изображен), работающим по дифференциальной мостовой схеме; в диагональ моста включен гальванометр. Баланс моста достигается перемещением движка сопротивления, включенного в плечи моста. Сопротивления, шунтирующие гальванометр, позволяют изменять чувствительность схемы.

Щелевая диафрагма Д при вращении связанного с нею барабана меняет свою ширину и, тем самым, меняет интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент Ф2.

Схема работы прибора следующая: в правый световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором, в левый - кювету с растворителем. Щелевая диафрагма при этом полностью открыта (левый барабан устанавливается на 100 делений светопропускания). Так как на барабане деление "100", когда диафрагма открыта, и "0", когда диафрагма полностью

закрыта, совпадает (на приборе ФЭК56М деления 0 и 100 разведены), то, чтобы правильно установить барабан на 100, а не на 0, сначала устанавливают его на любом делении меньше 100 (например, на делении 70 или 80) и, поворачивая барабан в сторону возрастания делений, останавливают его на делении 100.

Вследствие поглощения света раствором на фотоэлемент Ф2 будет падать поток света меньшей интенсивности, чем на фотоэлемент Ф1, и стрелка гальванометра будет отклоняться. Чтобы уравнивать интенсивности обоих световых потоков, в левый пучок вводят фотометрический клин К. Затем в правый пучок вместо кюветы с раствором помещают кювету с растворителем. При этом фотометрическое равновесие вновь нарушается, так как увеличивается интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент Ф2.

Ослабление светового потока производится уменьшением ширины щелевой диафрагмы Д; величину ослабления показывает связанный с ней отсчетный барабан. По отсчету на барабане определяют величину светопропускания К (черные цифры шкалы барабана) или оптическую плотность раствора (красные цифры). Интенсивность рассеянного света на этом приборе определяется по разности между величинами интенсивности падающего и прошедшего через систему светового потока.

Такие измерения будут достаточно точны только при отсутствии избирательного поглощения света данной системой (то есть для неокрашенных коллоидных растворов) и при малых концентрациях дисперсной фазы.

При нефелометрических измерениях рукоятка со стрелкой на передней панели прибора переключается на надпись "нефелометр". При этом в оптическую систему прибора вводятся специальные диафрагмы, создающие узкий поток и исключают влияние на фотоэлементы света, рассеянного коллоидной системой.

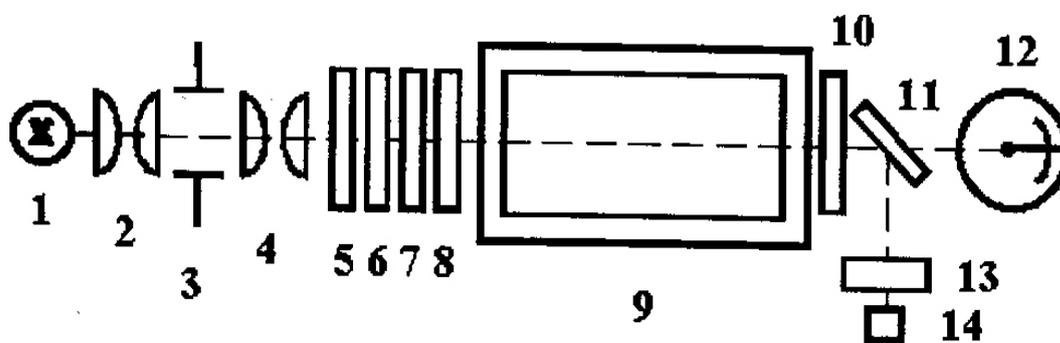
Некоторые из вариантов приборов типа ФЭК различаются в основном

числом светофильтров; в таблице приведены длины волн λ , соответствующие максимуму коэффициента пропускания светофильтров приборов ФЭК-52 и ФЭК-56М.

№ светофильтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Длина волны рм	ФЭК-52	415	455	500	540	580	610	660	
	ФЭКН	360	413	453	508	536	584	610	565
	ФЭК-56М	315	364	400	440	490	540	582	597

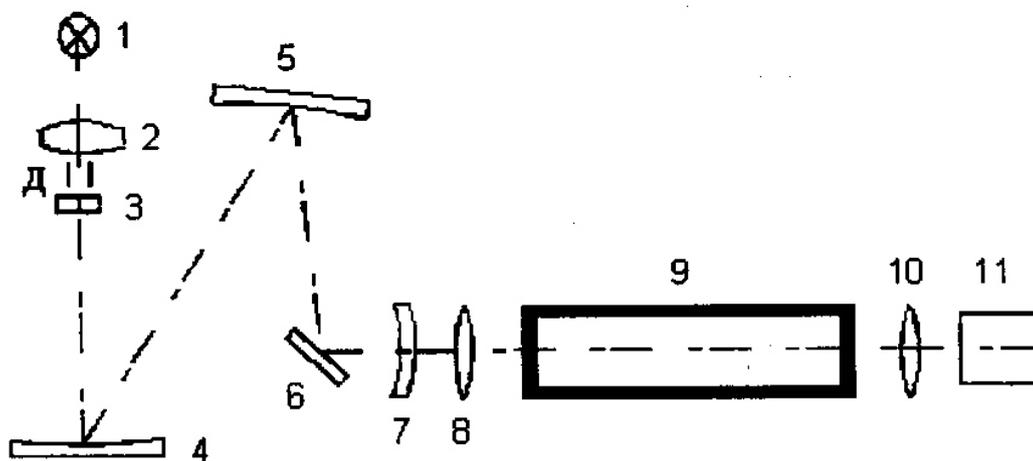
3. Концентрационные фотоэлектрические колориметры КФК.

Колориметр КФК-2 предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-750 нм коэффициентов пропускания и оптической плотности растворов и для изучения дисперсных систем методом абсорбциометрии. Колориметр позволяет определять коэффициенты пропускания в пределах от 100 до 5% (оптическую плотность от 0 до 1,3) с погрешностью измерения коэффициентов пропускания не более 1%.



Оптическая схема колориметра включает источник света 1 (малогабаритная галогенная лампа КГМ 6,3-15), конденсор 2, диафрагму 3, объектив 4, тепловой фильтр для работы в видимой области 5, нейтральный светофильтр 6 для ослабления светового потока в диапазоне 400-540 нм, сменный светофильтр 7, защитные стекла 8 и 10, между которыми помещена кювета 9, разделительное полупрозрачное зеркало 11, пропускающее основную часть светового потока на фотоэлемент 12 (измеряющий

интенсивность прошедшего света в диапазоне 315-540 нм) и отражающее меньшую часть светового потока через дополнительный светофильтр 13 на фотодиод 14 (для измерения в диапазоне выше 590 нм). Сигналы от фотоэлемента или фотодиода после усиления поступают на микроамперметр, шкала которого проградуирована в величинах коэффициента светопропускания T и оптической плотности D . Схема усилителя имеет дискретный переключатель типа фотоприемника и чувствительности (рукоятка ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ передней панели прибора), а также плавные регуляторы чувствительности (рукоятка УСТАНОВКА 100 ГРУБО и ТОЧНО передней панели прибора). На переднюю панель также выведены ручка смены кюветы и рукоятка переключения светофильтров. При работе с прибором следует иметь в виду, что цвет диапазона переключателя ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ должен соответствовать цвету цифр переключателя светофильтров.



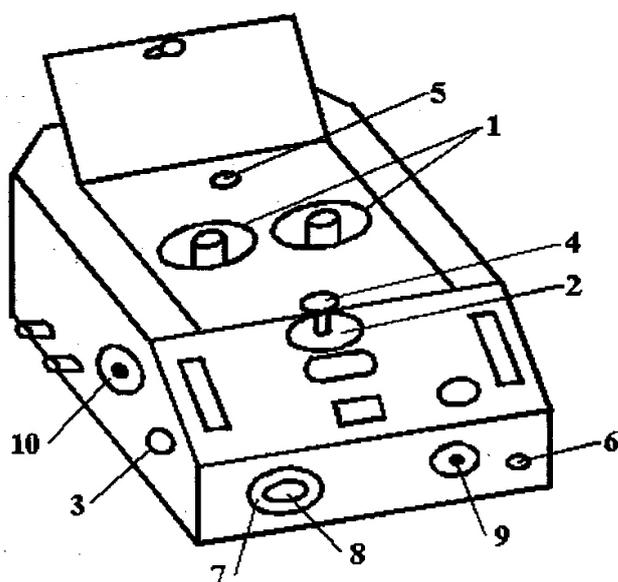
Фотометр фотоэлектрический КФК-3, оптическая схема которого представлена на рис. , имеет более широкий спектральный диапазон (от 315 до 990 нм) и возможность плавного регулирования длины волны, что обусловлено использованием дифракционной решетки вместо светофильтров, а также микропроцессорную систему, позволяющую представлять данные на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, скорости ее изменения во времени или концентрации раствора. Свет от лампы 1 проходит через конденсор 1, диафрагму Д,

светофильтр 3 (используется только в ультрафиолетовом диапазоне) и отразившись от сферической дифракционной решетки 4 и зеркал 5 и 6, проходит объектив 7, 8, кювету 9 и линзой 10 фокусируется на фотоприемнике 11.

Работа 4. Определение среднего размера частиц в бесцветном золе методом спектра мутности.

Порядок выполнения работы. В данной работе определяется интенсивность прошедшего через коллоидную систему света в различных участках видимой области спектра. Спектральные кривые снимают для одного из золь по указанию преподавателя (методика приготовления золь дана в приложении) с помощью приборов ФЭК (кроме ФЭК-М) или КФК-3.

Порядок работы на приборе ФЭК-56М.



1. Подняв крышку люка прибора, вынуть из кюветодержателей 25 три стеклянные кюветы, тщательно промыть водой, убедиться в чистоте их стенок (нельзя касаться пальцами рабочих граней). Одна кювета заполняется дисперсионной средой (дистиллированной водой) и устанавливается в левый держатель.

Вторая кювета (с красной стрелкой) заполняется дистиллированной водой, третья (с синей стрелкой) заполняется золом и обе устанавливаются в гнездо правого держателя. Кюветы надо устанавливать так, чтобы красная или синяя стрелки, нанесенные сверху, были обращены к наблюдателю и параллельны световым пучкам.

2. До включения прибора в сеть необходимо перевести арретир гальванометра 9 в положение "открыт" и убедиться, что гальванометр

отключен - рукоятка 16 должна стоять на 0. Отключать гальванометр необходимо каждый раз при смене кювет, смене светофильтров и т.д. По окончании измерений гальванометр отключается и обязательно арретируется (положение "закрыт").

3. Выключателем, расположенным на передней панели стабилизатора (питающего устройства), включают прибор в сеть. Проверяют, стоит ли стрелка гальванометра на нуле шкалы (при отключенном гальванометре), и, если это необходимо, устанавливают на нуль корректором 8.

4. Проверяют электрический нуль прибора, соответствующий равновесию в мостовой схеме. Для этого поворотом рукоятки люка 17 закрывают световые пучки шторкой так, чтобы свет не падал на фотоэлементы, и включают гальванометр - переводят рукоятку 16 в положение 1. Если при этом стрелка гальванометра отклоняется, то ее приводят к нулю рукояткой потенциометра 21. Через пять минут после включения прибора эту проверку надо повторить и на второй чувствительности гальванометра, а затем открыть шторку рукояткой 17. Выключают из левого светового пучка нейтральные (серые) фотометрические клинья, для чего рукоятки 6 и 7 осторожно поворачивают в направлении против часовой стрелки до упора.

5. Поворачивая барабан 15, вводят в световые пучки фиолетовые светофильтры (N 2 в ФЭК-52 или N 3 в ФЭК-56М). Индекс левого измерительного барабана 12 устанавливается на делении 100 по шкале светопропускания (черная шкала), что соответствует делению 0,00 шкалы оптической плотности (красная шкала) и максимальному открытию щелевой диафрагмы перед правым фотоэлементом.

6. В правый световой пучок вводят кювету с золем. Переключатель гальванометра переводят в положение 1, при этом стрелка гальванометра отклоняется. Вращением фотометрических клиньев, сначала рукояткой 6, затем, более точно, рукояткой 7 приводят стрелку к нулю. Установка стрелки гальванометра на нуль производится сначала при положении переключателя

гальванометра 1 при малой чувствительности схемы, - затем при положении переключателя 2 - при большей чувствительности (в приборе ФЭК-56М измерения проводятся при постоянной чувствительности прибора).

Включать большую чувствительность гальванометра (переключатель 16 ставить в положение 2) можно только тогда, когда стрелка гальванометра была подведена к нулю на меньшей чувствительности (в положении 1).

7. Затем гальванометр выключают (положение 0), открывают люк и, повернув правый кюветодержатель за рукоятку (в ФЭК-56М рукоятка находится на левой стенке), вводят в правый световой пучок кювету с дисперсионной средой (водой). Включают гальванометр на первую чувствительность. Стрелка гальванометра при этом отклоняется; ее устанавливают на нуль вращением измерительных барабанов, сначала на 1 чувствительности, потом на второй чувствительности, и гальванометр отключают (положение 0).

8. Записывают в таблицу (см. ниже) значения светопропускания K (в процентах) по черной шкале и оптической плотности D по красной шкале левого барабана.

Так как нефелометрические определения достаточно точны только при малых концентрациях дисперсной фазы, концентрация исследуемого золь должна быть такой, чтобы в области наименьшего светопропускания (в коротковолновой части спектра), при измерениях со светофильтром N 3, светопропускание K составляло не менее 60-70% по черной шкале левого барабана. Если светопропускание золь для светофильтра N 3 меньше 60%, золь необходимо еще раз разбавить; если K больше 80%, следует взять более концентрированный золь, так как в этом случае точность измерений, в особенности в длинноволновой части спектра, также снижается.

9. Такие же измерения выполняются с данным золем со следующими светофильтрами: синим, голубым, зеленым, желтым, оранжевым, красным (фильтры 3-8 прибора ФЭК-52 или ФЭКН и 4-9 прибора ФЭК-56М). По окончании измерений выключают прибор, арретируют гальванометр,

переключатель 16 ставят в положение 0.

Результаты измерений записывают в таблицу по следующей форме:

Золь _____

Длины волн нм	Светопропускание K, %	Светорассеяние 100-K, %	Оптическая плотность D
------------------	--------------------------	----------------------------	---------------------------

Принимая, что в бесцветном золе ослабление прошедшего светового потока обусловлено только светорассеянием, вычисляют величины светорассеяния $R = 100 - K$ (в процентах) и оптической плотности $D = -\lg K$ и заносят их в таблицу; вычерчивают график $K(\lambda)$ и $\lg D(\lambda)$ и по углу наклона полученной прямой определяют x , а затем по рис. - средний размер частиц.

Порядок работы на приборе КФК-3

Провести включение и настройку прибора по п.п. 1-4

5. Установить в кюветное отделение кюветы с растворителем или контрольным раствором (в данном случае контрольным раствором служит дисперсионная среда - вода), по отношению к которому производится измерение, и исследуемым раствором. Кювету с растворителем или контрольным раствором установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором - в ближнее гнездо кюветодержателя.

6. Закрыть крышку прибора и ввести в световой пучок кювету с растворителем, для чего рукоятку на передней панели прибора перевести в крайнее левое положение.

7. Ручкой на передней панели установить значение длины волны равное 400 нм. Длина волны высвечивается на верхнем цифровом табло.

8. Закрыть крышку кюветного отделения, нажать клавишу "Г". На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ "Г". Нажать клавишу "П", при этом слева от мигающей запятой высвечивается значение $100 \square 0,2$, означающее, что начальный отсчет пропускания

установился правильно. Если отсчет оптической плотности установился с большим отклонением, через 3-5сек. снова нажать последовательно клавиши "Г" и "П".

9. Открыть крышку кюветного отделения, нажать клавишу "НУЛЬ", закрыть крышку, нажать клавишу "П".

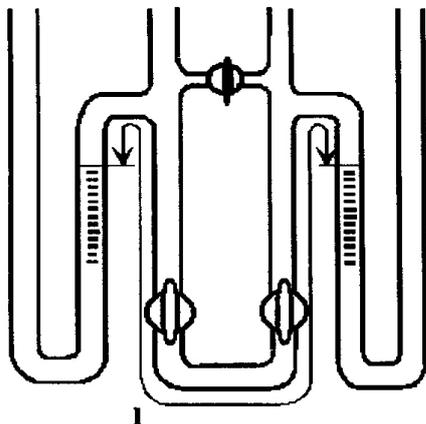
10. Ввести в световой пучок кювету с исследуемым раствором, для чего рукоятку на передней панели прибора перевести в крайнее правое положение. На световом табло при этом появляются цифры, соответствующие светопропусканию исследуемого золя. Определение светопропускания золя провести три раза и взять среднее значение. Светопропускание исследуемого золя должно составлять 60-70% по сравнению с растворителем. Если светопропускание больше, то как уже было указано, следует взять более концентрированный золь, если меньше, то золь необходимо разбавить.

11. Измерить оптическую плотность золя в интервале 350 - 700 нм. Измерение оптической плотности проводится следующим образом: после установления нужной длины волны при закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу "Г". На нижнем световом табло слева от мигающей запятой при этом высветится символ "Г". Нажать клавишу "Е". Слева от мигающей запятой высветится символ "Е", а справа "0,000 0,002" - значение оптической плотности растворителя. Открыть крышку кюветного отделения, нажать клавишу "НУЛЬ", закрыть крышку, нажать клавишу "Е". Затем рукоятку установить вправо до упора, т.е. ввести в световой пучок кювету с исследуемым золем. На световом табло справа от мигающей запятой появляется величина, соответствующая оптической плотности золя.

12. Построить зависимость $lgD = f(lg\lambda)$ и по углу наклона полученной прямой определить x , а затем по рис.1 - средний размер r частиц золя.

Работа 5. Исследование электрофореза гидрофобных золей.

Цель работы: определение электрокинетического потенциала методом электрофореза; изучение влияния электролитов на знак заряда и электрокинетический потенциал гидрозолей.



Порядок выполнения работы.

Для определения знака заряда частиц гидрофобного золя готовят два золя AgI :

- 1) прибавляя по каплям из бюретки к 10 мл 0,01 Н раствора $AgNO_3$ 9 мл 0,01 Н раствора KI ;
 - 2) прибавляя к 10 мл раствора KI по каплям из бюретки 9 мл раствора $AgNO_3$.
- Знак заряда частиц в обоих золях определяют, наливая их по очереди в кювету с металлическими электродами и пропуская постоянный ток. У электрода, имеющего знак, обратный знаку заряда коллоидных частиц, наблюдается помутнение золя, вызванное концентрированием коллоидных частиц и их коагуляцией. Коагуляция наблюдается также при сливании равных объемов противоположно заряженных золей.

Определение электрокинетического потенциала проводится на приборе Рабиновича - Фодиман (см. рис. 1).

Прибор для электрофореза тщательно и многократно промывают дистиллированной водой. При промывке прибора надо очень осторожно с ним обращаться и следить за тем, чтобы не выпали краны. Если краны плохо смазаны, их надо смазать так, чтобы смазка не соприкасалась с золем и не могла вызвать его коагуляцию.

Когда прибор подготовлен, в него наливают исследуемый золь по указанию преподавателя так, чтобы он заполнил без пузырей нижнюю часть прибора и оба крана. Затем краны закрывают, избыток золя выливают и

хорошо отмывают прибор дистиллированной водой от следов золя. После этого прибор заполняют боковой жидкостью так, чтобы был заполнен верхний кран, и закрепляют прибор в штативе. В нижнюю часть боковых трубок пипеткой с длинным оттянутым кончиком очень медленно и осторожно, чтобы не вызвать перемешивание жидкостей, вводят небольшое количество 10% раствора CuSO_4 так, чтобы уровень его доходил до нижних делений миллиметровой шкалы на боковой трубке. При этом граница раздела между раствором сернокислой меди и боковой жидкостью должна быть резкой. В раствор сернокислой меди опускают медные электроды и на короткое время открывают верхний соединительный кран, чтобы сравнить уровни жидкости в обоих коленах прибора.

Затем определяют расстояние L между границами раствора сернокислой меди в правой и левой боковых трубках (по всей длине прибора). Расстояние между двумя верхними нулевыми делениями, нанесенными на боковых трубках, составляет $l=48,5\text{ см}$. Чтобы получить всю длину L , необходимо по миллиметровой шкале измерить расстояние на обеих боковых трубках от верхнего нулевого деления до границы раствора сернокислой меди l_1 и l_2 и прибавить к длине l , то есть $L=l+l_1+l_2$.

Электроды соединяют с источником постоянного тока с напряжением 200-220 В, медленно открывают оба нижних крана прибора, включают источник тока и наблюдают за перемещением границ золя. Когда уровень золя в одном колене дойдет до нулевого деления шкалы, включают секундомер. Затем отмечают время, в течение которого граница золя проходит каждые 5 мм шкалы. Во время опыта необходимо следить за постоянством напряжения по вольтметру, включенному параллельно с электродами.

Результаты записывают в таблицу по следующей форме:

Напряжение В.; длина L м.; напряженность поля E В/м.

Время, τ	Расстояние, пройденное золевм Δ	Электрофоретическая скорость u	Электрокинетический потенциал ζ
---------------	--	----------------------------------	---------------------------------------

Вычисляют и вносят в таблицу следующие величины: напряженность поля (градиент потенциала) $E=V/L$; электрофоретическую скорость $u=\Delta l/\tau E$ величину электрофоретического потенциала, рассчитанную по формуле (2).

После окончания электрофореза необходимо вылить боковую жидкость и золь и сполоснуть прибор дистиллированной водой.

Работа 6. Вискозиметрия дисперсных систем и концентрированных растворов высокомолекулярных соединений.

Цель работы: исследование зависимости скорости стационарного течения от напряжения сдвига для чистых жидкостей, дисперсных систем и растворов ВМС.

Порядок выполнения работы. Изучается реологическое поведение трех систем:

- 1) низкомолекулярная жидкость;
- 2) раствор высокомолекулярного вещества;
- 3) тиксотропная суспензия.

Ротационный вискозиметр Реотест-2.

(об/мин) при различных положениях переключателя 9 и положении I aI переключателя 11 приведены в таблице.

N передачи	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ω , об/мин	0,56	1,0	1,7	3,0	5,0	9,0	15	27	45	81	135	245
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	3,0	5,4	9,0	18,2	27	48,6	81	146	243	437	729	1312

В той же таблице приведены значения скоростей деформации сдвига $\dot{\gamma}$ в зазоре между цилиндрами для используемого в практикуме внутреннего цилиндра. Для положения I bI переключателя 11 значения $\dot{\gamma}$ и ω вдвое ниже приведенных в таблице.

Блок измерения 4 фиксирует усилие вращения α (индикатор 12) и реальную частоту сети n (индикатор 13). При точной работе приведенные в таблице значения $\dot{\gamma}$ и ω умножаются на коэффициент $n/50$, в котором реальная частота сети определяется по резонирующей (размазавшейся) метке индикатора 13. На внешней панели блока измерений находятся также выключатели двигателя 14 и измерительного устройства 15. Связь напряжения сдвига τ с показаниями измерителя (12) α для измерительного цилиндра S1 в положении I переключателя 8 дается соотношением: $\tau = 0,552 \alpha$ (Па) или $\tau = 5,52 \alpha$ (дин/см²); в положении II переключателя 8: $\tau = 5,53 \alpha$ (Па) = $55,3 \alpha$ (дин/см²).

Порядок работы на приборе Реотест-2.

Придерживая правой рукой внешний цилиндр 6, левой рукой повернуть влево до упора рычаг 16 с натяжным стопорным кольцом 17 и снять вниз внешний цилиндр. Убедившись в чистоте цилиндров, отвернуть от внешнего

цилиндра мерную чашечку 7, заполнить ее доверху исследуемой жидкостью и снова повернуть к цилиндру. Повернуть внешний цилиндр меткой I II к себе, вставить его в прорезь крепежного устройства и закрепить поворотом рычага вправо до упора. Установив переключатель скорости вращения двигателя в положение I aI, переключатель скорости вращения двигателя на 4 диапазон и кнопками 14 и 15 включить прибор. После 1-2 минут работы вискозиметра подобрать такую скорость вращения, при которой α достигает надежно измеримой величины. После установления стационарного значения усилия вращения записать в таблицу номер (N) включенной передачи и значения α . Аналогичные измерения провести на других, последовательно увеличивающихся скоростях вращения, переходя при необходимости на диапазон II переключателя чувствительности силоизмерителя 8. Вписать в таблицу значения ω , γ , α и τ . При работе с высоковязкими, тиксотропными системами измерения следует начинать с диапазона II в I (переключатель 9 в положении I, переключатель 11 в положении I в I). По окончании измерения установить переключатель 9 в положение 4, выключить двигатель и остановить его тогда, когда метка на видимой в прорези внешнего цилиндра узкой части 18 внутреннего цилиндра 5 окажется снаружи. Остановить двигатель, отжав кнопку 14. Затем, удерживая правой рукой внешний цилиндр, повернуть вправо до упора рычаг 16, приподнять муфту 19 и снять с прибора оба цилиндра. Вымыть цилиндры или, в случае нерастворимых в воде систем, протереть их бумагой, затем, взяв внутренний цилиндр за широкую часть меткой к себе, приподнять муфту 19 и вставить внутренний цилиндр так, чтобы находящаяся под муфтой 19 риска совпала с меткой на цилиндре; отпустить муфту и потянуть цилиндр слегка вниз, так чтобы муфта защелкнулась, а цилиндр зафиксировался. Заполнить мерную чашечку новой жидкостью и провести измерения, как описано выше.

По окончании работы вымыть и протереть досуха оба цилиндра, закрепить их на приборе и отключить прибор от сети.

Результаты работы представляются в виде графиков зависимости $\dot{\gamma}$ (τ),

по которым рассчитываются значения вязкости η (для ньютоновских систем), а также зависимость $\eta(\tau)$, значения предельного напряжения сдвига τ^* и бингамовской вязкости η_B .

3.2. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Чем обусловлено броуновское движение частиц дисперсных систем? В каких системах возможно броуновское движение? Приведите примеры.

2. Какова количественная взаимосвязь между броуновским движением частиц и тепловым движением молекул среды. Как можно рассчитать число Авогадро, используя это соотношение?

3. Какие выводы можно сделать из теории броуновского движения, обобщающей свойства истинных растворов и золей?

4. Как можно определить размеры дисперсных частиц или концентрацию их в лиозолях по осмотическому давлению?

5. Какие известны Вам методы дисперсионного анализа? Укажите области их применения. Для каких дисперсных систем применяется седиментационный анализ в гравитационном поле и в центробежном поле

6. Напишите уравнение Стокса для скорости седиментации в гравитационном поле. Каков физический смысл входящих в него величин? Изменением каких параметров системы можно изменять скорость осаждения частиц?

7. Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации? Какие отклонения наблюдаются при несоблюдении этих условий?

8. Что такое константа седиментации и что она характеризует? Напишите выражение для константы седиментации сферических частиц, если осаждение их подчиняется закону Стокса.

9. Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными? Что служит характеристикой полидисперсности системы?

10. Каково назначение интегральных и дифференциальных кривых

распределения частиц по размерам? Как изменяется вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?

11. Как определить содержание частиц для данного интервала размеров по интегральной и дифференциальной кривым распределения?

12. Для каких систем применяется седиментационный анализ в центробежном поле? Как изменяется скорость оседания частиц в центробежном поле в процессе седиментации? Напишите выражение для константы седиментации в центробежном поле.

13. Что такое диффузионно-седиментационное равновесие? Чем характеризуются кинетическая и термодинамическая седиментационная устойчивость системы? Как определяют размеры частиц в условиях диффузионно-седиментационного равновесия?

- 14. Каковы возможные причины возникновения двойного электрического слоя на межфазной поверхности? Приведите примеры механизмов образования двойного электрического слоя в различных дисперсных системах.

15. Дайте характеристику строения двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз. Как изменяется потенциал с расстоянием от поверхности?

16. Расскажите об основных положениях теории строения двойного электрического слоя. Какое соотношение лежит в основе этой теории?

17. Что понимают под толщиной диффузной части двойного электрического слоя? Чем определяется толщина плотной и диффузной частей двойного электрического слоя?

18. Перечислите электрокинетические явления и объясните, чем они обусловлены.

19. Что называют электрокинетическим потенциалом? Какие факторы влияют на потенциал? Как изменяется потенциал отрицательно заряженных частиц при введении в золь нитратов калия, бария и лантана?

20. При каких условиях применимо уравнение Гельмгольца — Смолуховского для скорости электрофореза? Какими свойствами должна обладать контактная жидкость?

21. Что собой представляют релаксационный эффект, электрофоретическое торможение и поверхностная проводимость? В каких случаях их необходимо учитывать при расчете потенциала?

22. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему? Какие методы исследования дисперсных систем основаны на этих явлениях?

23. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсных систем? Укажите границы применимости («ю дисперсности») этих методов.

24. Как рассчитать по данным микроскопического анализа среднечисленный, среднеповерхностный и среднемассовый радиусы частиц? По какому параметру можно судить о полидисперсности системы?

25. Какую информацию о дисперсной системе дают интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам?

26. Каковы преимущества и недостатки электронной микроскопии, применяемой для определения размеров частиц дисперсных систем?

27. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах? Какими параметрами количественно характеризуют рассеяние света в системе?

28. Какие золи называют «белыми»? Какова связь между оптической плотностью и мутностью белых зольей? Для каких дисперсных систем применимо уравнение Рэлея?

29. Как влияют размеры частиц на зависимость оптической плотности «белых» зольей от длины волны падающего света?

30. Чем различаются методы нефелометрии и турбидиметрии? Какие уравнения используются для определения характеристик рассеяния света?

31. Для каких дисперсных систем применимо уравнение Дебая? Какие

параметры дисперсных систем определяют по методу Дебая?

32. В чем заключаются особенности метода ультрамикроскопии? Для каких дисперсных систем применим этот метод? Какие характеристики дисперсных систем могут быть определены этим методом?

33. Какими основными структурно-механическими свойствами характеризуются дисперсные системы? Каким методом они выявляются?

34. Каковы причины возникновения структур в дисперсных системах?

35. Назовите простейшие идеальные реологические модели (элементы). Как зависят деформации этих моделей от приложенной нагрузки?

36. Какая реологическая модель иллюстрирует упруго-вязкие свойства систем? Что собой представляет время релаксации напряжения? Какова взаимосвязь (качественная) между временем релаксации и агрегатным состоянием тел?

37. Какая реологическая модель иллюстрирует эластичность (упругое последействие)? Как изменяется во времени деформация вязко-упругого тела?

38. Какая реологическая модель иллюстрирует пластические свойства дисперсных систем? Какими параметрами характеризуют прочность структур?

39. Назовите два основных типа структур дисперсных систем (классификация Ребиндера), Как они образуются (проиллюстрируйте потенциалом взаимодействия частиц) и чем отличаются их реологические характеристики? Приведите примеры реальных структур различных тшзов.

40. Как классифицируют дисперсные системы по их реологическим свойствам? Приведите типичные кривые течения для них.

41. Какие жидкости называются ньютоновскими? Напишите уравнение Ньютона для течения жидкостей. Объясните физический смысл входящих в него параметров. Нарисуйте кривые течения и вязкости для ньютоновских систем.

42. Нарисуйте кривые течения и эффективной вязкости для структурированных систем. Покажите на графиках предельное статическое напряжение сдвига P_k и предельное напряжение сдвига P_T , а также вязкости, соответствующие неразрушенной и полностью разрушенной структурам.

43. Какие изменения происходят в системах с коагуляционной структурой при напряжениях $P < P_k$, $P_k < P < P_T$ и $P > P_T$? Объясните явление ползучести.

44. Что представляют собой явления тиксотропии и реопексии? Чем обусловлены эти явления и для каких структурированных систем они характерны? Приведите примеры таких структурированных дисперсных систем.

45. Какое уравнение выражает зависимость вязкости жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем от концентрации дисперсной фазы? При каких условиях оно применимо?

46. Как зависит вязкость растворов полимеров от их молекулярной массы, формы макромолекул и их термодинамического сродства к растворителю? Напишите уравнения Марка — Хаувинка и Хаггинса и объясните, при каких условиях они выполняются.

47. Что называют относительной, удельной и характеристической вязкостью? Как их определяют?

48. Объясните принцип действия капиллярного вискозиметра. Напишите уравнение Пуазейля для объемной скорости движения жидкости в капилляре. Как калибруются капиллярные вискозиметры?

49. Объясните принцип действия ротационных вискозиметров. Для каких систем используются приборы этого типа?

50. Как осуществляется переход от коагуляционно-тиксотропных структур к конденсационным (кристаллизационным) и наоборот? Воздействием каких факторов можно вызвать эти переходы?

51. Каким образом размеры частиц и взаимодействие между ними влияют на структурно-механические свойства дисперсных систем?

52. В чем заключается эффект Ребиндера? Какие вещества выступают в качестве понизителей твердости материалов? Приведите примеры использования этого эффекта.

3.3. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

В учебной программе по курсу коллоидной химии не предусмотрено решение задач. Однако этот вид учебных занятий дает хорошие результаты, помогает студентам получить конкретные навыки и знания, освещает изучаемый предмет с новых важных позиций.

1. Определите коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг Δ частицы гидрозоля за время $\tau = 10$ с, если радиус частицы $r = 50$ нм, температура опыта 293 К, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Решение.

Среднеквадратичный сдвиг частицы A за промежуток времени τ определяется по закону Эйнштейна — Смолуховского:

$$\overline{\Delta^2} = 2D\tau$$

Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

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

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Тогда среднеквадратичный сдвиг частицы составит:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 9,26 \text{ мкм}$$

2. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293К на высоте $h = 8,56$ см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота

$\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$, плотность воды $\rho_0 = 1,0 \text{ г/см}^3$.

Решение.

Распределение частиц по высоте при установлении диффузионно-седиментационного равновесия описывается гипсометрическим уравнением :

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = - \frac{vg(\rho - \rho_0)h}{kT}$$

где v — объем частицы, равный для сферических частиц $\frac{4}{3}\pi r^3$.

Согласно условию задачи $V_h = v_0/e$ и $\ln v_h/v_0 = -1$. С учетом этого выражение для радиуса частиц принимает вид

$$r = \sqrt[3]{\frac{3kT}{4\pi gh(\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,149,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,98 \text{ нм}$$

3. Рассчитайте осмотическое давление 30 %-ного (масс.) гидрозоля SiO_2 при 293 К, если удельная поверхность частиц $S_{уд} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность частиц гидрозоля $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1,15 \text{ г/см}^3$.

Решение.

Осмотическое давление в дисперсных системах рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа :

$$\pi = \nu kT = \frac{c}{m} kT$$

где c — массовая концентрация частиц; m — масса одной частицы.

Рассчитываем массовую концентрацию дисперсной фазы:

$$c = \frac{0,3}{0,3/\rho + 0,7/\rho_0} = \frac{0,3}{(0,3/2,2 \cdot 10^3 + 0,7/1,15 \cdot 10^3)} = 402,7 \text{ кг/м}^3$$

Для сферических частиц

$$m = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho$$

Поскольку

$$s_{y\partial} = \frac{6}{d\rho}, \text{ то } d = \frac{6}{s_{y\partial}\rho}.$$

$$\text{Тогда } m = \frac{36\pi}{s_{y\partial}^3 \rho^2} = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-21} \text{ кг}$$

Рассчитываем осмотическое давление:

$$\pi = \frac{402,7}{1,19 \cdot 10^{-21}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 1,37 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$$

4. Частицы бентонита дисперсностью D — 0,8 мкм оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ_1 на расстояние $h = 0,1$ м, если плотность бентонита $\rho = 2,1$ г/см³, плотность среды $\rho_0 = 1,1$ г/см³, вязкость среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Во сколько раз быстрее осядут частицы на то же расстояние в центробежном поле, если начальное расстояние от оси вращения $x_0 = 0,15$ м, а скорость вращения центрифуги $n = 600$ об/с.

$$u = \frac{h}{\tau_1} = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta}$$

Откуда

$$\tau_1 = \frac{9\eta r^4 D^2}{2(\rho - \rho_0)g}, \text{ где } D = \frac{1}{2r}$$

$$\tau_1 = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с}$$

Решение.

Скорость оседания частиц с радиусом r в сплошной среде при соблюдении закона Стокса для частиц, оседающих в центробежном поле, справедливо соотношение:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2(\rho - \rho_0)\omega\tau_2}{9\eta}$$

выражается уравнением

$$\tau_2 = \frac{9\eta \ln(x_0 + h)/x_0 \cdot 4D^2}{2(\rho - \rho_0)4\pi^2 n^2} = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \ln(0,15 + 0,10)/0,15 \cdot 4 \cdot D^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot (3,14)^2 \cdot 600^2} = 0,83c$$

Искомое соотношение равно

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{2,35 \cdot 10^5}{0,83} = 2,83 \cdot 10^5$$

5. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ на поверхности частиц сульфата бария, находящихся в водном растворе $NaCl$ концентрацией 25 мг/л. Относительная диэлектрическая проницаемость раствора при 288 К равна $\epsilon = 82,2$.

Решение.

Толщина диффузного ионного слоя рассчитывается по уравнению

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2F^2 I}}, \text{ где электрическая постоянная } \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м, постоянная Фарадея}$$

$F = 96500 \text{ Кл/моль}$, ионная сила раствора $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ (c - концентрация в моль/м³)

Для электролита $NaCl$ ионная сила равна:

$$I = \frac{1}{2} (c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2) = c$$

Выразим концентрацию раствора $NaCl$ в моль/м³:

$$c = \frac{25}{\text{М}} = \frac{25}{58,44} = 0,428$$

Следовательно, $I = 0,428$. Рассчитываем толщину λ :

$$\lambda = \sqrt{\frac{82,2 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 288}{2 \cdot 96500^2 \cdot 0,428}} = 1,477 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 14,77 \text{ нм}$$

1. Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе водный раствор — пористая стеклянная мембрана по данным электроосмоса: сила тока $I = 3 \cdot 10^3 \text{ А}$, за время 60 с переносится 0,63 мл раствора, вязкость

дисперсионной среды $\eta=10^3$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 80,1$ - Электрическое сопротивление мембраны с дисперсионной средой $R = 4500$ Ом, а сопротивление мембраны, заполненной $0,1$ М раствором KCl , составляет $R_2 = 52$ Ом. Удельная электропроводность $0,1$ М раствора KCl равна $\kappa_{KCl} = 1,167$ См·м⁻¹.

Решение.

Электрокинетический потенциал рассчитывается по формуле

$$\zeta = \frac{v\eta\chi}{I\epsilon\epsilon_0}$$

Объемная скорость переноса среды v при электроосмосе составит:

$$v = \frac{6,3 \cdot 10^{-7}}{60} = 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$$

Удельная электропроводность раствора в порах мембраны складывается из

$$R_2 = \frac{k}{\kappa_v} = \frac{k}{\kappa_{KCl}}$$

Следовательно,

$$R_1\kappa = k = R_2\kappa_{KCl}$$

Отсюда

$$\kappa = \kappa_{KCl} \frac{R_2}{R_1} = 1,167 \cdot \frac{52}{4500} = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$$

И электрокинетический потенциал равен

$$\zeta = \frac{1,05 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot 1,35 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,066 \text{ В}$$

объемной электропроводности κ_v и поверхностной проводимости κ_s , т. е. $\kappa = \kappa_v + \kappa_s$.

Электрическое сопротивление мембраны с дисперсионной средой равно

$$R_1 = \frac{k}{\kappa_v + \kappa_s} = \frac{k}{\kappa}$$

где k — постоянная мембраны.

Если пористая мембрана заполнена 0,1M раствором KCl , то поверхностной проводимостью можно пренебречь и сопротивление мембраны будет равно

7. Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе керамический фильтр — водный раствор KCl , если при протекании раствора под давлением $p = 3,1 \cdot 10^4$ Па потенциал течения составил $U = 1,2 \cdot 10^{-2}$ В. Свойства дисперсионной среды при 298 К: удельная электропроводность $\kappa = 0,141$ См·м⁻¹ (0,01 M раствор KCl), вязкость $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 78,5$.

Решение.

Зависимость потенциала течения от приложенного давления и свойств дисперсной системы выражается соотношением

$$U = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta p}{\eta \kappa}$$

$$\zeta = \frac{U \eta \kappa}{\epsilon \epsilon_0 p} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,141}{78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,1 \cdot 10^4} = 0,07 \text{ В}$$

8. Поток света с длиной волны $\lambda = 528$ нм, проходя через эмульсию ССЦ в воде толщиной слоя $l = 5$ см, ослабляется в результате светорассеяния в два раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если ее объемное содержание $c_v = 0,8$ %, показатель преломления ССЦ $n_1 = 1,460$, воды $n_0 = 1,333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера — Ламберта — Бера.

Решение.

Уравнение Рэлея для интенсивности света, рассеиваемого единицей объема дисперсной системы во всех направлениях, имеет следующий вид:

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

Интенсивность света при прохождении через белый золь уменьшается в соответствии с уравнением Бугера — Ламберта — Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{\Pi}} = \frac{\tau l}{2,3}$$

По условию задачи $\frac{I_0}{I_{\Pi}} = 2$ Тогда

$$\tau = \frac{2,3D}{l} = \frac{2,3lg2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}$$

Подставляя полученное значение τ в уравнение Рэлея, находим радиус капель эмульсии:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32\pi^4 c_V} \left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2} \\ &= \sqrt[3]{\frac{13,85(5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,460^2 - 1,333^2} \right)^2} \\ &= 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 22,3 \text{ нм} \end{aligned}$$

9. Реологические свойства 20%-ной суспензии бентонитовой глины в исследуемом интервале нагрузок описываются реологической моделью, состоящей из последовательно соединенных элемента Гука и модели Кельвина — Фойгта со следующими параметрами: модуль упругости элемента Гука $\tau = 1,5 \cdot 10^3$ Па; модуль эластичности $E_3 = 1,3 \cdot 10^3$ Па; вязкость элемента Ньютона $\eta = 1,2 \cdot 10^5$ Па·с. Рассчитайте деформацию, развивающуюся в системе за 100 с при напряжении сдвига $P = 10$ Па.

Решение.

Полная деформация модели при последовательном соединении элементов складывается из деформаций элемента Гука и модели Кельвина — Фойгта:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{P}{E} + \frac{P}{E_3} \left(1 - e^{-\frac{E_3}{\eta} \tau} \right) = \frac{10}{1,5 \cdot 10^3} + \frac{10}{1,3 \cdot 10^3} \left(1 - e^{-\frac{1,3 \cdot 10^3}{1,2 \cdot 10^5} \cdot 100} \right) \\ &= 11,75 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

10. При изучении структурно-механических свойств графитовых паст глубина погружения конуса пластометра Ребиндера составляла $h = 2$ мм при нагрузке $F = 3$ Н, Константа конуса $K_L = 0,4$. Рассчитайте предельное напряжение сдвига графитовой пасты.

Решение.

Предельное напряжение сдвига вычисляется по формуле

$$P_m = K_L \frac{F}{h^2} = 0,4 \cdot \frac{3}{(2 \cdot 10^{-3})^2} = 3 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

11. При изучении структурно-механических свойств суспензий пылевидного кварца с помощью прибора Вейлера-Ребиндера определено усилие $F_{\text{макс}} = 1,5 \cdot 10^2$ Н, необходимое для смещения рабочей пластины прибора. Длина пластины 1 см, ширина 0,5 см. Рассчитайте предельное напряжение сдвига P_m суспензии.

Решение.

Предельное напряжение сдвига, характеризующее прочность структуры системы, вычисляется по уравнению

$$P_m = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2}} = 150 \text{ Па}$$

где s - боковая поверхность пластины.

$$P_m = \frac{F_{\text{макс}}}{2s}$$

12. Рассчитайте толщину гидратных оболочек σ золя AlO_3 , если реологическими измерениями установлено, что при концентрации 12 % (масс.) золь является ньютоновской жидкостью с вязкостью $\eta = 1,18 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Радиус частиц золя r равен 10 нм. Плотность частиц дисперсной фазы $\rho = 4$ г/см³, дисперсионной среды $\rho_0 = 1$ г/см³. Вязкость дисперсионной среды $\eta_0 = 10^{-3}$ Па·с. Коэффициент формы частиц $\alpha = 2,5$.

Объемная доля дисперсной фазы с гидратными оболочками составит?

$$\eta = \eta_0 (1 + \sigma \varphi_F)$$

где φ_F – объемная доля дисперсной фазы с учетом гидратации.

Решение.

Вязкость данного золя может быть выражена уравнением

$$\varphi_F = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \alpha} = \frac{1,18 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5} = 0,072$$

13. При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра (типа вискозиметра Оствальда) получены следующие данные:

Концентрация раствора c , г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора τ , с	97,6	115,6	120,2	124,5	129,8	134,9

Рассчитайте значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов полимеров и постройте график зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$. Определите характеристическую вязкость η и значение вискозиметрической константы Хаггинса $\eta_{уд}/c$.

Решение.

Относительная вязкость определяется как отношение вязкости раствора η к вязкости чистого растворителя η_0 :

$$\eta_{отн} = \eta / \eta_0$$

Удельная вязкость раствора представляет собой приращение вязкости за счет растворенного вещества, отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1$$

Согласно уравнению Пуазейля можем записать:

$$\eta_{отн} = \frac{\rho\tau}{\rho_0\tau_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0} \quad \text{и} \quad \eta_{уд} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$$

где ρ и ρ_0 — соответственно плотность раствора и растворителя; τ и τ_0 - время истечения раствора и растворителя.

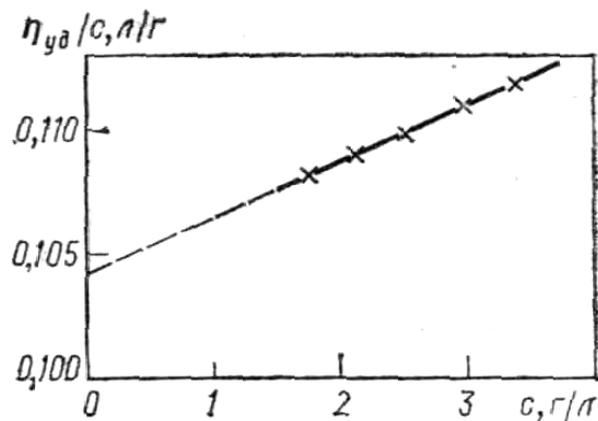
Приведенная вязкость $\eta_{пр}$ есть отношение удельной вязкости к концентрации раствора

$$\eta_{пр} = \eta_{уд}/c$$

Результаты расчета приведены ниже:

Концентрация раствора					
c, г/л	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$\eta_{отн}$	1,184	1,231	1,276	1,330	1,382
$\eta_{уд}$	0,184	0,231	0,276	0,330	0,382
$\eta_{уд}/c$, л/г	0,108	0,109	0,110	0,111	0,112

Строят график в координатах $\eta_{уд}/c$ — c. Экстраполируя зависимость на нулевую концентрацию, определяем значение характеристической вязкости:



$$[\eta] = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c} \right) = 0,104 \text{ л/г}$$

Согласно Хаггинсу при малых концентрациях раствора

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c$$

Вискозиметрическую константу Хаггинса K' находим по тангенсу угла наклона прямой

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= K'[\eta]^2 = 0,0023 \\ K' &= \frac{0,0023}{0,104^2} = 0,216 \end{aligned}$$

3.4. СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КУРСА КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

1. *Физическая химия* изучает взаимосвязь между химическими и физическими явлениями.

2. *Термодинамика* изучает взаимные переходы энергии из одной формы в другую, энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов.

3. *Система* – тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой границей.

Если система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом, то она называется изолированной.

Системы, не обменивающиеся с окружающей средой частицами, но взаимодействующие путем обмена энергией (теплообмен, работа, излучение), называются закрытыми.

Системы, обменивающиеся со средой и веществом и энергией, называются открытыми.

4. *Параметры системы* – величины, определяющие состояние системы. Параметры системы могут быть экстенсивными и интенсивными.

Экстенсивные параметры – зависят от массы или количества вещества, входящего в систему (общий объем, теплоемкость).

Интенсивные параметры не зависят от массы и имеют одинаковые значения во всех точках системы (плотность, температура, мольный объем).

Экстенсивные параметры, отнесенные к единице количества вещества (мольные) или единице массы (удельные) приобретают свойства интенсивных параметров.

5. *Состоянием* называется данная совокупность величин параметров системы. Если хотя бы одна из величин меняется, то изменяется и состояние системы.

Состояние называется стационарным, если оно не меняется во времени.

Состояние называется равновесным, если в системе не только все параметры постоянны, но и нет никаких стационарных потоков за счет действия каких-либо внешних источников, т. е. стационарность не обусловлена никакими внешними процессами.

б. Если параметры системы (все или некоторые) изменяются с течением времени, то говорят, что в системе происходит процесс. Если параметры системы меняются бесконечно медленно, а система последовательно проходит ряд состояний, бесконечно мало отличающихся от равновесного, то процесс называют квазистатическим или равновесным.

Процессом называется ряд последовательных изменений состояния системы.

Необратимым называют неравновесный процесс, который протекает в результате конечных воздействий на систему и не изменяет направление под влиянием бесконечно малой силы.

В термодинамике важными являются понятия равновесного и обратимого процессов.

Равновесным называется процесс, проходящий через непрерывную последовательность состояний равновесия, т.е. состояний, при которых длительное время сохраняются постоянными термодинамические параметры (T, p, V, ρ и др.). Любое другое изменение состояния будет неравновесным.

Равновесный процесс должен протекать бесконечно медленно, поэтому он практически не реализуем (является абстракцией), хотя можно

приблизиться к этому идеальному случаю сколь угодно близко.

Термодинамические процессы могут быть обратимыми и необратимыми. Обратимым называется процесс, который совершается таким образом, что после его окончания систему можно вернуть в исходное состояние, причем никаких изменений в окружающей среде не остается. Процессы, которые не удовлетворяют этому условию, называются необратимыми.

Равновесному процессу свойственны максимальная работа и двусторонность, т. е. обратимость. Обратимым называют равновесный процесс, который может возвратиться в первоначальное состояние без каких-либо энергетических изменений в окружающей среде или в самой системе под влиянием бесконечно малой силы.

Следует понимать, что термодинамическое понятие необратимости не совпадает со значением этого термина в химической кинетике, где обратимой реакцией называют такую реакцию, которая может протекать в прямом и обратном направлениях без каких-либо дополнительных ограничений. Химическая обратимость характеризует направление процесса, а термодинамическая – способ его проведения.

7. *Самопроизвольные процессы* – это такие процессы, в ходе которых система приближается к состоянию равновесия, из которого она самопроизвольно выйти не может.

Внутренняя энергия U характеризует общий запас энергии системы.

Энтальпия H – внутренняя энергия, которой обладает система, находящаяся при постоянном давлении; энтальпия численно равна сумме внутренней энергии U и потенциальной энергии pV : $H = U + pV$

Передача энергии от системы к окружающей среде и наоборот осуществляется в виде теплоты и работы.

Работа – количественная характеристика переданной энергии. Работа, проделанная системой, положительна, а работа, проделанная над системой – отрицательна.

Энергия Гиббса, как и энергия Гельмгольца характеризует способность системы совершать работу, т.е. определяет ту часть энергии, которая в изобарно-изотермическом процессе ($p = const, T = const$) превращается в работу. Убыль энергии Гиббса больше или равна максимальной полезной работе: $-\Delta G = W^*$.

Физические и химические явления исследуются в термодинамике главным образом с помощью двух основных законов, называемых первым и вторым началами термодинамики.

Первое начало термодинамики устанавливает постоянство (неуничтожимость) энергии при взаимных превращениях ее различных форм: «Энергия изолированной системы постоянна», «Энергия не возникает из ничего и бесследно не исчезает, переход ее из одного вида в другой осуществляется в эквивалентных количествах: $Q = \Delta U + W$ ». Первое начало термодинамики не дает никаких указаний о направлении процессов, их возможности или невозможности.

Второе начало термодинамики характеризует направление процессов. В изолированных системах энтропия остается постоянной или увеличивается $dS \geq 0$. Знак «больше» относится к необратимым процессам.

Энтропия – это термодинамическая функция, которая показывает, как изменяется рассеивание энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

В общем виде $dS \geq \frac{\partial Q}{T}$ (элементарная приведенная теплота равна полному дифференциалу энтропии). Знак «больше» относится к

необратимым процессам.

Энтропию можно рассматривать как вероятность нахождения системы в данном состоянии. В самопроизвольных процессах энтропия увеличивается. Энтропия – мера упорядоченности системы, чем меньше порядка, тем больше энтропия.

Итак, энтропия является функцией, определяющей возможность протекания самопроизвольного процесса в изолированной системе.

Для закрытых систем аналогичными функциями являются термодинамические потенциалы: энергия Гельмгольца A (изхорно-изотермический потенциал) и энергия Гиббса G (изобарно-изотермический потенциал).

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS, \text{ отсюда можно выразить, что } G = A + pV.$$

Растворами называют гомогенные термодинамически устойчивые системы, состоящие из двух или большего числа компонентов, состав которых может меняться в пределах, допустимых растворимостью.

Идеальными называют растворы, образованные компонентами, у которых силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одинаковы.

3.5. СЛОВАРЬ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ

3.5.1. Общие понятия и определения.

ФАЗА - часть системы одного состава с одинаковыми термодинамическими свойствами, ограниченная от других частей поверхность раздела. Система, состоящая из одной фазы, а следовательно имеющая одинаковые макроскопические свойства, называют гомогенной; гетерогенной называют систему, состоящую из двух или более фаз.

ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА (ДИСПЕРСИЯ) - гетерогенная система из двух или большего числа фаз, из которых одна (дисперсионная среда) непрерывна, а другая (дисперсная фаза) диспергирована (распределена) в ней в виде отдельных частиц (твердых, жидких или газообразных). При размере частиц 10^{-5} см и меньше система называется коллоидной.

ДИСПЕРСИОННАЯ СРЕДА - внешняя, непрерывная фаза дисперсной системы.

ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА - внутренняя, раздробленная фаза дисперсной системы.

ДИСПЕРСНОСТЬ - степень раздробления дисперсной фазы системы. Выражается величиной удельной поверхности частиц (в $\text{м}^2/\text{г}$) или их линейными размерами.

КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА - высокодисперсное (сильно раздробленное) состояние, в котором отдельные частицы являются не молекулами, а агрегатами, состоящими из множества молекул. Размер частиц должен отвечать размерам 10^{-5} - 10^{-7} см. Для существования таких систем требуется введение стабилизаторов.

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ - величина поверхности раздела фаз единицы объема или массы вещества. Поверхность раздела двухфазной системы отличается от внутренних частей каждой из фаз избытком свободной энергии, поэтому ее называют активной поверхностью, для которой характерна высокая адсорбционная способность.

ЧАСТИЧНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ - число коллоидных частиц в единице объема систем (n). Грамм-частичная n/N ; частичные концентрации коллоидных систем обычно очень малы по сравнению с молекулярными растворами.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ - метод получения раздробленных систем в результате измельчения твердых или жидких тел в инертной (не взаимодействующей с измельченным веществом) среде, при котором резко повышается дисперсность и удельная межфазовая поверхность.

ДИСПЕРГАТОР - вещество (обычно ПАВ), способствующее образованию дисперсии твердых частиц в жидкости. При диспергировании жидкости диспергатор носит назначение эмульгатора.

ДИСПЕРГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ - способность растворов веществ (обычно ПАВ) образовывать устойчивую дисперсию.

ЗОЛЬ - дисперсная система, в которой размер частиц отвечает коллоидной степени дисперсности, т.е. лежит в пределах 10^{-5} - 10^{-7} см. Золи с газообразной дисперсионной средой называются аэрозолями, с жидкой - лиозолями.

В зависимости от природы дисперсионной среды лиозоли делятся на гидрозолы, алкозоли, этерозолы и бензозоли, у которых дисперсионной средой являются соответственно вода, спирт, эфир, бензол.

ЛИОЗОЛЬ - дисперсная система, в которой твердые частицы с размером 10^{-5} - 10^{-7} см распределены в жидкой непрерывной среде.

ГИДРОЗОЛЬ - свободнодисперсная коллоидная система, в которой твердые частицы с размером 10^{-5} - 10^{-7} см распределены в водной среде.

ОРГАНОДИСПЕРСИИ, ОРГАНОЗОЛИ - дисперсные системы, в которых дисперсионная среда органическая жидкость. Органозоль- дисперсная система, в которой твердые частицы коллоидного размера распределены в органической жидкости.

МИЦЕЛЛА - коллоидно-химический комплекс, состоящий из частицы и двойного ионного слоя. В растворах поверхностно-активных веществ - агрегат из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов ПАВ, образующийся самопроизвольно при определенной концентрации, зависящей от природы полярной группы и особенно от длины цепи молекул. В водных растворах ассоциация части молекул (ионов) происходит в результате сцепления цепей, в неводных (неполярных) средах - за счет полярных (функциональных) групп.

ЛАТЕКС - дисперсия натурального или синтетического полимера в водной среде, стабилизированная растворимым в воде высокомолекулярным соединением или поверхностно-активным веществом.

ДИАЛИЗ - способ очистки коллоидных систем от примесей электролитов. Основан на способности некоторых мембран пропускать ионы, но задерживать коллоидные частицы. Диализ с применением электрического тока называют электродиализом.

3.5.2. Двойной электрический слой. электрокинетические явления

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ (ИОННЫЙ) СЛОЙ - слой ионов, образующихся на поверхности частиц в результате адсорбции ионов из раствора или диссоциации поверхностного соединения. Ионы, непосредственно связанные с поверхностью и придающие ей заряд, называются потенциалопределяющими. Ионы противоположного знака, которые непосредственно не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, называются противоионами.

Распределение противоионов определяется двумя противоположными факторами: электростатическим и адсорбированным притяжением, удерживающим противоионы у поверхности и диффузией этих ионов, выравнивающей их концентрации в поверхностном слое и объеме. Устанавливается равновесное распределение зарядов с убывающей плотностью.

Согласно современной теории двойного слоя, учитывающей размеры ионов, внешнюю оболочку можно разделить на два слоя: адсорбционный слой ионов, приближенных вплотную к поверхности и диффузный. Адсорбционный слой, в который входят потенциалопределяющие ионы и прочно связанные противоионы, обычно неподвижен и перемещается вместе с ядром.

Плоскость (граница) скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз. Предполагается, что плоскость скольжения разделяет адсорбционную и диффузную части двойного слоя или несколько смещена в жидкую фазу, оставляя часть противоионов диффузного слоя в неподвижном слое жидкости.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ - полный скачок потенциала между твердой фазой и раствором, соответствует работе перемещения грамм-эквивалента ионов из объема раствора на поверхность ядра мицеллы.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ - потенциал на границе скольжения, определяемый свободными противоионами (образующими диффузный слой) и соответствует работе перемещения грамм-эквивалента ионов из объема раствора на границе скольжения.

ПЕРЕЗАРЯДКА - явление, имеющее место при введении в систему сильно адсорбирующихся противоионов. В результате сверхэквивалентной адсорбции ионов, число их в адсорбционном слое становится больше количества потенциалопределяющих ионов, что вызывает перемену знака заряда коллоидной частицы. Для компенсации этого заряда образуется новый диффузный слой противоионов.

ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТОЧКА ЗОЛЯ - состояние при котором электрокинетический потенциал равен нулю.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ - электроповерхностные явления, связанные с относительным перемещением фаз и обусловлены наличием двойного электрического слоя.

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ - движение частиц дисперсной фазы в неподвижной дисперсионной среде под действием приложенного напряжения.

ЭЛЕКТРООСМОС - движение жидкости относительно неподвижной твердой поверхности пористых мембран под действие приложенного напряжения.

ПОТЕНЦИАЛ ОСЕДАНИЯ (эффект ДОРНА) - возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости.

ПОТЕНЦИАЛ ПРОТЕКАНИЯ (эффект КВИНКЕ) - возникновение разности потенциалов при движении жидкости относительно неподвижной твердой поверхности.

ПРАВИЛО ФАЯНСА- ПЕСКОВА - на поверхности твердого вещества преимущественно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку, т.е. быть ионами, ее составляющими или изоморфными, или образовывать с ионами решетки трудно растворимые соединения.

3.5.3. Структурообразование

ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ - непрерывное изменение формы во времени под влиянием очень малых напряжений сдвига.

СТРУКТУРНАЯ ВЯЗКОСТЬ - аномальная вязкость, вызванная структурообразованием, величина ее зависит от условий измерения (величины и продолжительности воздействия, напряжения сдвига).

ДЕФОРМАЦИЯ - относительное перемещение частиц под действием механической нагрузки.

ОБРАТИМЫЕ ДЕФОРМАЦИИ - деформации, которые полностью исчезают после снятия нагрузки; все геометрические параметры приобретают исходные значения.

ПЛАСТИЧНОСТЬ - способность систем под действием значительных нагрузок необратимо деформироваться и сохранять форму неизменной при низких напряжениях.

РЕОЛОГИЯ - учение о процессах деформации и течения различных тел под действием механических нагрузок.

ТИКСОТРОПИЯ - способность структурированной коллоидной системы при механическом взаимодействии разрушаться с понижением вязкости и в покое вновь восстанавливать свою исходную структуру.

СИНЕРЕЗИС - самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением дисперсионной среды из геля или студня вследствие упрочнения структуры, обусловленного нарастанием числа и прочности контактов между частицами, а в некоторых случаях - появлением кристаллизационных мостиков, соединяющих частицы.

ТИПЫ СТРУКТУР.

КОАГУЛЯЦИОННЫЕ (тиксотропно-обратимые) - структуры, возникающие в результате понижения агрегативной устойчивости дисперсных систем за счет ван-дер-ваальсовых сил между частицами.

В коагуляционных структурах частицы сохраняют известную самостоятельность. Для таких структур характерно явление тиксотропии.

КОНДЕНСАЦИОННО-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ - структуры, возникающие в результате образования прочных химических связей между частицами (например, в полимерах), или вследствие сращивания кристалликов в процессе выкристаллизовывания новой фазы (вяжущие средства на основе цемента, гипса или извести). Такие структуры отличаются высокой прочностью и необратимостью.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ - структуры, в которых обнаруживаются дальний порядок и дефекты, характерные для реальных кристаллов (золи окислов железа, ванадия). Взаимодействие между частицами соответствует второму минимуму на потенциальных кривых.

3.5.4. Молекулярно-кинетические и оптические свойства.

СЕДИМЕНТАЦИЯ - оседание или всплывание частиц под влиянием силы тяжести или центробежной силы с образованием осадка или сливок.

ОСМОМЕТРИЯ - метод определения размеров коллоидных частиц и молекулярной массы полимеров, основанный на измерении осмотического давления.

ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ - явление, связанное с рассеянием света коллоидными системами. При опалесценции происходит рассеяние всего спектра длин волн света. Рассеяние света является результатом огибания светом частиц и поэтому наблюдается только в том случае, если длина волны света больше размера частиц.

КОНУС ТИНДАЛЯ - явление связанное со способностью коллоидных систем рассеивать свет. При прохождении сходящегося пучка света через золь наблюдается светящийся конус. Явление было открыто Тиндалем. Конус Тиндаля служит качественным тестом на неоднородность коллоидных систем.

ДИФФУЗИЯ - процесс самопроизвольного выравнивания концентрации частиц в объеме системы в результате их броуновского движения.

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ - трехмерное случайное блуждание частиц в результате нескомпенсированных ударов молекул дисперсионной среды об их поверхность.

КОНУС ТИНДАЛЯ - явление связанное со способностью коллоидных систем рассеивать свет. При прохождении сходящегося пучка света через золь наблюдается светящийся конус. Явление было открыто Тиндалем. Конус Тиндаля служит качественным тестом на неоднородность коллоидных систем.

ДИФФУЗИЯ - процесс самопроизвольного выравнивания концентрации частиц в объеме системы в результате их броуновского движения.

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ - трехмерное случайное блуждание частиц в результате нескомпенсированных ударов молекул дисперсионной среды об их поверхность.

3.6. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РЕФЕРАТОВ

Самостоятельная работа над рефератами приучает к работе с научной литературой, способствует знакомству с самыми новейшими публикациями. В работе над рефератами студенты учатся делать обобщения, осваивают основные правила и приемы письменного изложения результатов исследования. Различают две разновидности рефератов: рефераты, передающие содержание одной книги, одного учения или научной проблемы, и рефераты суммирующие данные нескольких источников по одной определенной цели. При составлении реферата могут быть полезны следующие рекомендации:

- ✓ язык реферата должен быть лаконичным;
- ✓ реферат нельзя начинать с повторения его названия, которое пишут в виде заголовка реферата;
- ✓ максимально использовать существующую в данной области знания терминологию;
- ✓ при первом применении новых терминов объяснить их значение, избегать сложных придаточных предложений и тех фраз без которых можно обойтись;
- ✓ строго соблюдать единообразие условных обозначений, символов, размерностей и сокращений, оформление цитат и примечаний в скобках;
- ✓ вместо детальных таблиц, схем, сложных чертежей, подробных статистических данных или карт можно помещать их краткую словесную характеристику и формулировку выводов, которые следует из них делать;

- ✓ заканчивать реферат кратким общим выводом по существу реферируемого предмета.

Структурно реферат делится на три части:

Вступление, главная часть и заключение, каждый из которых соответствует своему назначению. Название работы выносится на титульную страницу, на которой указывается фамилия автора, факультет, отделение и группа, а также руководитель работы. План, (содержание) в общей структуре текста может быть либо в начале его либо в конце. В конце работы приводится библиография, где список литературы дается либо по алфавиту фамилий авторов, либо по хронологическому принципу. Иллюстративный материал помещается в качестве приложения в конце текста реферата.

4. ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 574 с.
2. Фридригсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 464 с.
4. Лукьянов А. Б. Физическая и коллоидная химия. М.: Химия, 1980. 224 с.
5. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1963. 297 с.
6. Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлев А. Г. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1964. 247 с.
7. Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1977. 328 с.
8. Балезин С. А., Ерофеев Б. В., Подобаев Н. И. Основы физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1975. 400 с.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1972. 568 с.
10. Григ С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
11. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
12. Перцов А.В. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии М.: Высшая школа, 1999.
13. Коллоидная химия: учебное пособие /Сост. Е.В. Грачева, В.П. Плеханов, О.М. Шаронова; Красноярск, КГТУ, 2000, 155 с.
14. Практикум по коллоидной химии. / Под редакцией И.С. Лаврова/ М.: Высшая школа, 1983
15. Савицкая Т.А., Котиков Д. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2005