

## Раздел 7 КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

### 7.1 Поверхностные явления

Поверхностные свойства веществ отличаются от свойств в объёме вследствие наличия на поверхности участков с некомпенсированными валентностями – активных центров на выступах твёрдых поверхностей, молекул воды в поверхностном слое и т. д. Благодаря этому поверхность раздела двух фаз всегда обладает повышенным запасом свободной энергии, что вызывает протекание особого типа процессов, называемых **поверхностными явлениями**.

#### *Сорбционные явления*

Сорбционные явления проявляются в гетерогенных системах в результате перераспределения веществ между фазами. Общее название этих явлений – **сорбция**. Вещество, которое в результате сорбции накапливается в одной из фаз называется **сорбат**, а сама фаза, в которой происходит накопление – **сорбент**. Явления сорбции подразделяют на абсорбцию и адсорбцию.

**Абсорбция** – это процесс самопроизвольного поглощения газообразного или жидкого растворенного вещества одной фазы объемом другой фазы гетерогенной системы. В основе этого процесса лежит различная степень межмолекулярных взаимодействий сорбата в каждой из фаз. Процесс абсорбции подчиняется закону Генри, если взаимодействие сорбата с веществами, образующими фазы, не очень интенсивно и коэффициенты Генри при растворении его в каждой из фаз различны. В разделе 5.1 рассмотрены примеры абсорбционных процессов растворения газов в воде. Абсорбция веществ из водных растворов специальными жидкостями лежит в основе метода экстракции, используемого в аналитической химии.

В неживой природе и в биологических системах, обладающих высокоразвитыми поверхностями, непрерывно проходят процессы абсорбции и адсорбции.

**Адсорбция** – это процесс самопроизвольного концентрирования газообразного или растворённого вещества на

поверхности твердой фазы гетерогенной системы. Твёрдое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**, а вещество, частицы которого адсорбируются, – **адсорбатом** или **адсорбтивом**. Процесс, обратный адсорбции, называется **десорбцией**.

Представим себе поверхность твёрдого тела на границе с газом или водным раствором (рис.36).



*Рисунок 36. Адсорбция на поверхности раздела с твёрдой поверхностью*

Внутри твёрдого тела атомы или молекулы, образующие его решётку, правильно чередуются, а их взаимодействия между собой уравновешены. Состояние частиц, находящихся на поверхности, другое, их взаимодействия не уравновешены, они содержат нескомпенсированные валентности, и поэтому поверхность твёрдого тела притягивает частицы вещества из газовой или жидкой фаз. В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объёме фазы, то есть оно адсорбируется. Наиболее интенсивно этот процесс проходит на выступах поверхности, которые называются активными центрами.

В зависимости от интенсивности взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом различают физическую и химическую адсорбции. Если энергия этих взаимодействий невелика, то адсорбцию относят к **физической**. Если же между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента возникает прочная химическая связь с образованием нового поверхностного химического соединения, то такая адсорбция называется **химической** (*хемосорбцией*).

Количество вещества, поглощённого единицей площади поверхности адсорбента или его массой, называется **удельной адсорбцией**. Удельная адсорбция может быть измерена в моль/м<sup>2</sup>, ммоль/м<sup>2</sup>, моль/см<sup>2</sup>, г/см<sup>2</sup> и т. д. В большинстве случаев точная величина поверхности адсорбента трудно определима и поэтому удельную адсорбцию часто относят к единице массы сорбента – моль/кг, ммоль/г, г/г и т. д. Обычно величина удельной адсорбции обозначается греческой буквой  $\Gamma$  (*гамма*).

Закономерности адсорбции изучаются построением кривых, называемых изотермами адсорбции. **Изотерма адсорбции** – это зависимость количества адсорбированного вещества от равновесного давления или равновесной концентрации при постоянной температуре.

Типичный вид изотермы физической адсорбции показан на рис. 37. Зависимость удельной адсорбции от равновесного давления  $P$  (или концентрации  $C$ ) вещества в объеме раствора содержит три участка с различными наклонами к оси абсцисс. На первом участке величина удельной адсорбции линейно зависит от равновесного давления или концентрации, что соответствует закону Генри. Это связано с тем, что заполнение активных центров адсорбента частицами адсорбата не встречает препятствий. На втором участке этот процесс замедляется, а на третьем вообще останавливается, что соответствует полному заполнению активных центров. Удельная адсорбция, соответствующая этому положению, называется **предельной удельной адсорбцией**  $\Gamma_{\infty}$ .

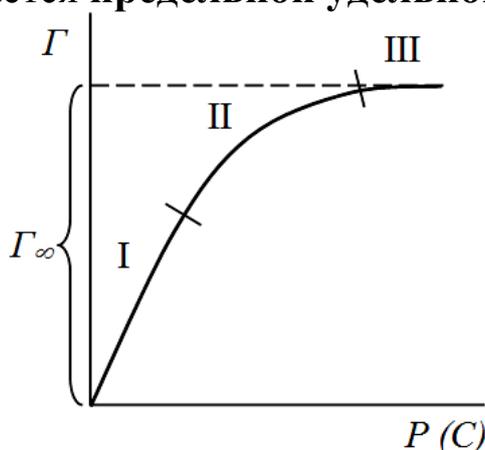
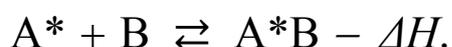


Рисунок 37. Изотерма адсорбции

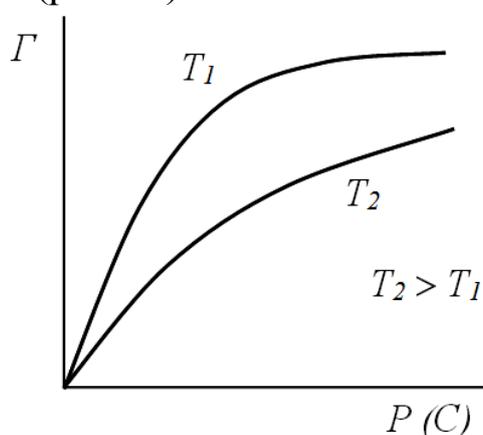
Помимо концентрации адсорбата в газообразной или жидкой фазе на величину удельной адсорбции влияют взаимная хи-

мическая природа адсорбента и адсорбата, а также температура. Закономерности адсорбции подчиняются правилу «подобное в подобном», то есть адсорбция неполярных молекул лучше проходит на неполярных сорбентах, а полярных молекул и ионов – на полярных или содержащих ионогенные группы сорбентах. Например, на неполярном сорбенте активированном угле хорошо сорбируются  $\text{Cl}_2$ , а также бензол, толуол и другие органические соединения. Полярные молекулы хорошо сорбируются на силикагеле, ионы на ионообменных смолах и т. д.

Повышение температуры вызывает снижение величины физической адсорбции. Рассмотрим равновесие между молекулами адсорбата В и активными центрами поверхности адсорбента А\*:



При адсорбции образуются связи между активными центрами адсорбента и частицами адсорбата. Процесс образования связей является экзотермическим. Согласно правилу Ле Шателье повышение температуры в экзотермическом процессе смещает равновесие влево, это приводит к разрыву связей адсорбента с адсорбатом, десорбции адсорбата и уменьшению величины удельной адсорбции (рис.38).



**Рисунок 38. Влияние температуры на величину физической адсорбции.**

Влияние температуры на адсорбцию может быть выявлено из зависимостей, связывающих свободную энергию системы с энтальпией и энтропией процесса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Так как процесс адсорбции протекает самопроизвольно, то это отвечает изменению свободной энергии системы  $\Delta G < 0$ . Кроме того, адсорбция способствует повышению упорядоченности системы,

то есть предполагает, что  $\Delta S < 0$ . Имея в виду, что этот процесс экзотермический ( $\Delta H < 0$ ), для условия  $\Delta G < 0$  должно соблюдаться неравенство  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ . Это условие показывает, что самопроизвольно процесс адсорбции может протекать при низкой температуре. Повышение её до определённого предела может изменить знак неравенства на обратный и вызовет преобладание процесса десорбции. На величину  $\Gamma_\infty$  температура не оказывает влияния, так как количество активных центров на поверхности адсорбента остается постоянным.

Изотерма адсорбции имеет форму параболы, аналитическое выражение которой на основании экспериментальных данных описывается уравнением Фрейндлиха

$$\Gamma = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

где  $c$  – равновесная концентрация адсорбата,  $k$  – константа, равная удельной адсорбции при  $c = 1$  моль/л,  $1/n$  – показатель степени, характеризующий степень приближения изотермы к прямой. Для сорбции вещества из жидкого раствора  $0,1 \leq n \leq 0,5$ .

Одна из теорий физической адсорбции была разработана Ленгмюром. В её основу положено представление об образовании на поверхности адсорбента слоя адсорбата толщиной в одну молекулу (**теория мономолекулярной адсорбции**). Основные положения:

- Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.
- Адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента.
- Адсорбированные молекулы удерживаются на поверхности активными центрами только в течение определенного промежутка времени.
- Взаимодействие между адсорбированными молекулами не происходит.

Согласно этой теории величина удельной адсорбции из раствора описывается выражением:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{\frac{1}{K} + c},$$

где  $c$  – концентрация вещества в жидкой фазе,  $K$  – константа адсорбционного равновесия, показывающая степень взаимодействия адсорбента с адсорбатом. Чем интенсивнее взаимодействия в системе, тем больше величина  $\Gamma_{\infty}$  и тем при более низкой равновесной концентрации достигается предельная удельная адсорбция. Кривая 1 на рис. 39 соответствует высокой интенсивности взаимодействия адсорбента с адсорбатом, кривая 2 – меньшей, а кривая 3 указывает на слабое межмолекулярное взаимодействие.

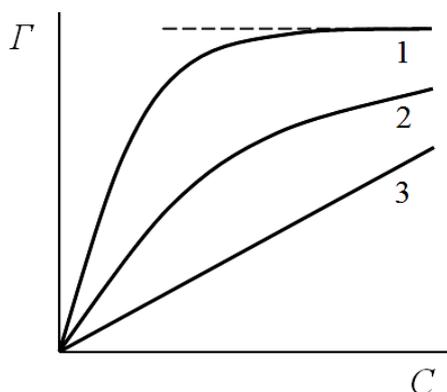


Рисунок 39. Виды изотерм адсорбции

На заряженных или содержащих полярные группы поверхностях активно сорбируются вещества с полярными молекулами. Предположим, что на заряженной поверхности сорбента из раствора проходит адсорбция молекул аминокислоты (рис.40).

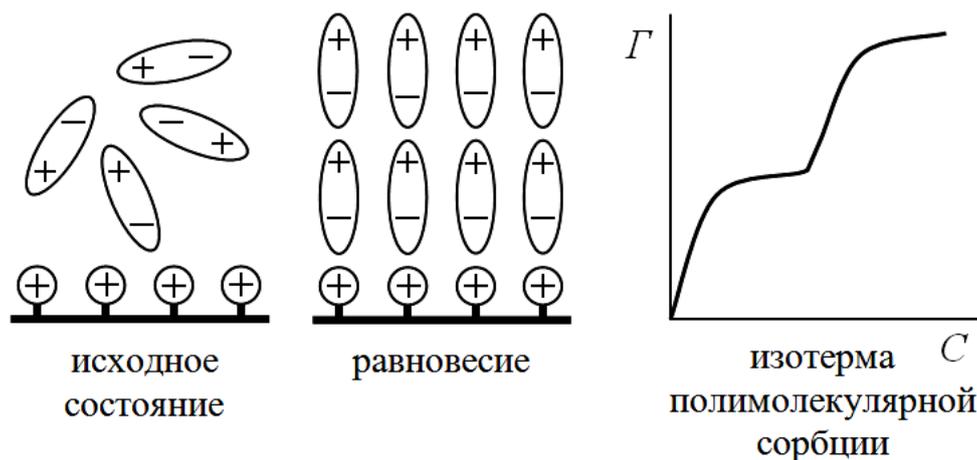


Рисунок 40. Механизм полимолекулярной сорбции биполярных молекул.

Аминокислоты в водных растворах представляют собой биполярные ионы. Их сорбция на поверхности проходит вследствие ион-дипольного взаимодействия между заряженной груп-

пой поверхности и одним из полюсов диполя. При этом другой полюс ориентирован в сторону раствора и является возможным центром для сорбции молекул в следующем слое. После заполнения первого слоя формируется второй, после его заполнения – третий и т.д. В результате процесс адсорбции описывается ступенчатой изотермой.

Показанные на рис.40 схемы **полимолекулярной сорбции** представляют собой идеальный случай, когда формирование каждого последующего слоя адсорбата проходит только после формирования предыдущего. В реальных условиях из-за неравноценности активных центров поверхности и вновь образованных адсорбатов, ступени изотермы сорбции могут быть неодинаковыми по высоте и не очень хорошо разделяться между собой.

**Теория полимолекулярной сорбции** была разработана Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ). Основные положения:

- На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров, способных удерживать молекулы адсорбтива.
- Соседние молекулы в первом и последующем слоях не взаимодействуют друг с другом.
- Каждая молекула первого слоя представляет собой возможный центр для адсорбции и образования второго и последующих адсорбционных слоев.
- Молекулы первого слоя наиболее прочно связаны с поверхностью адсорбента, взаимодействие которого с последующими слоями молекул постепенно ослабевает.

Таким образом, фаза адсорбтива у поверхности адсорбента представляет собой совокупность адсорбционных комплексов – молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя, которые прочно связаны с поверхностью. При этом цепочки не взаимодействуют друг с другом.

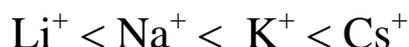
Ступенчатые изотермы характерны для сорбции органических соединений. По принципу полимолекулярной сорбции построена структура гумуса в почве. По принципу «двойной сорбции» построен липидный слой клеточных мембран, хотя его формирование связано не с электростатическим, а с дисперси-

онным взаимодействием между углеводородными частями молекул глицеридов.

### ***Особенности сорбции электролитов***

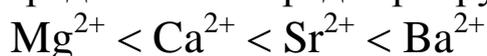
Сорбция электролитов не укладывается в рамки учения о молекулярной адсорбции. Ионы электролита обычно сорбируются на поверхностях, имеющих полярные группы или ионы кристаллической решетки, а на неполярных адсорбентах, например, активированном угле или политетрафторэтилене (тефлон) они практически не сорбируются.

На величину адсорбции иона влияет величина заряда и степень его гидратации. Чем сильнее ион гидратирован, тем хуже он сорбируется на поверхности. В ряду ионов щелочных металлов степень гидратации снижается от лития к цезию (см. раздел 6.1). Поэтому ряд, в котором повышается сорбируемость ионов, выглядит так:



Примером высокой сорбируемости  $\text{Cs}^+$  служит высокая его концентрация в почвах вблизи Чернобыльской АЭС даже по прошествии 30 лет. Если ион активно сорбируется, то процесс десорбции его является затруднительным и требует активного внешнего воздействия. Для удаления  $\text{Cs}^+$  из почв необходим активный промывной режим и длительное время.

В случае двухзарядных ионов ряд сорбируемости имеет вид:

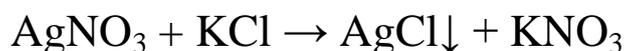


а для однозарядных анионов:  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ .

С увеличением зарядности ионов наблюдается повышение сорбируемости, как, например, в ряду:



Адсорбция ионов поверхностью кристаллов подчиняется правилу Фаянса-Панета: **кристаллы достраивают лишь те ионы, которые входят в их состав**. Это правило рассматривает процесс адсорбции как явление кристаллизации. Например, в реакции



образуются кристаллы хлорида серебра. При недостатке хлорида калия в избытке находятся ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  и некоторое ко-

личество ионов  $K^+$ . Из этих ионов на кристалле, согласно правилу Фаянса-Панета, сорбируются только ионы  $Ag^+$  и поверхность заряжается положительно. Если же добавить избыток  $KCl$ , то из трех ионов  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  и  $K^+$  на поверхности сорбируется ион  $Cl^-$  и она заряжается отрицательно. Подобные процессы происходят при образовании коллоидных растворов, что будет рассмотрено далее.

**Ионный обмен.** Ионный обмен – особый вид сорбционных поверхностных явлений. Он широко распространён в природных условиях, а также используется в технике и технологии, в частности при обработке водных растворов и очистке воды. Процесс ионного обмена проходит в гетерогенной системе, одну из фаз которой составляет полиэлектролит, а другую – раствор. **Полиэлектролиты** – это высокомолекулярные соединения, в состав молекул которых входят способные к диссоциации функциональные группы. К полиэлектролитам относятся природные минералы, гумусовые кислоты почв, некоторые углеводы (пектин), а также синтетические ионообменные смолы.

**Ионный обмен – это реакция обмена ионами между полиэлектролитом (ионообменником) и раствором.** В зависимости от того, какой знак имеют обменивающиеся ионы, все ионообменники делятся на **катиониты** и **аниониты**. Катиониты способны к обмену с раствором катионами, а аниониты – анионами. Процесс ионного обмена может быть схематично показан следующим образом (рис. 41):

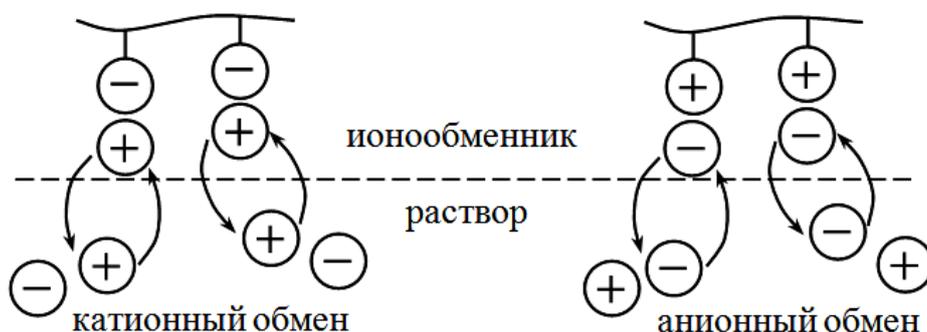
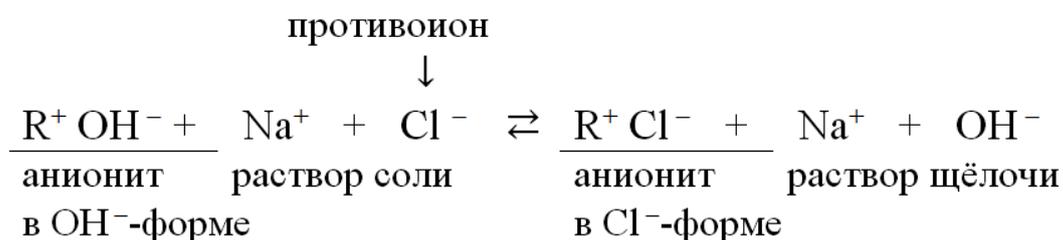
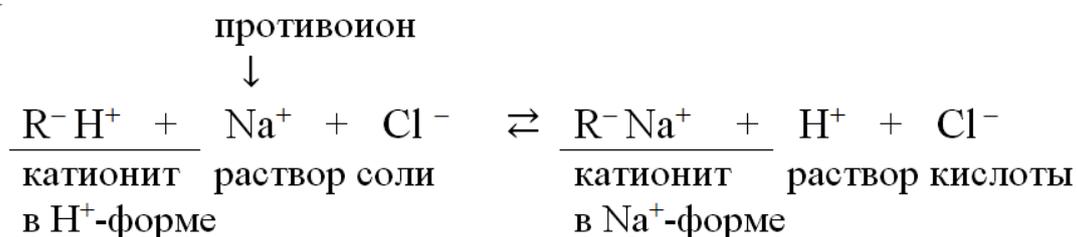


Рисунок 41. Схема катионного и анионного обмена

В химическом строении ионообменников различают следующие фрагменты: **матрица** – неорганическая или углеводородная полимерная часть молекулы; **фиксированные ионы** – заряженные

атомы или группы атомов, связанные с матрицей ковалентными связями; **противоионы** – ионы, противоположного заряда по отношению к фиксированным ионам, способные к обмену с ионами внешнего раствора. Содержащиеся в растворе ионы одинакового знака с фиксированными ионами носят название **коионов**. Коионы отталкиваются от одноимённо заряженных фиксированных ионов и в ионном обмене не участвуют.

При написании уравнений реакций ионного обмена в упрощённом виде обычно матрицу вместе с фиксированным ионом обозначают буквой R с соответствующим знаком заряда ( $R^-$  - катионит и  $R^+$  - анионит). Так как коионы в процессе обмена не участвуют, то их участием в реакции можно пренебречь и в уравнении не записывать.



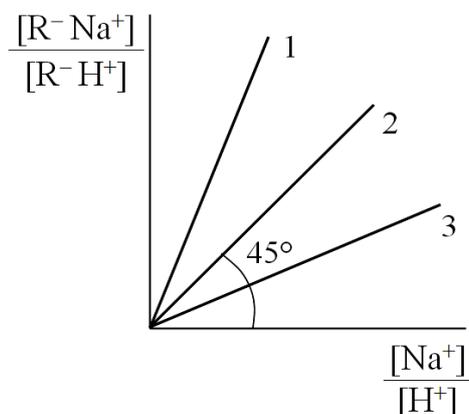
Реакции ионного обмена обратимы и подчиняются закону действующих масс. Так для реакции обмена иона водорода на ион натрия на катионите константа равновесия (ионного обмена)  $K$  равна:

$$K = \frac{[R^- Na^+][H^+]}{[R^- H^+][Na^+]}, \quad \text{отсюда следует} \quad \frac{[R^- Na^+]}{[R^- H^+]} = K \frac{[Na^+]}{[H^+]}$$

В правой части уравнения содержится соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе, а в левой части – в фазе катионита. Уравнение, связывающее эти отношения, является линейным.

Различные иониты в силу своей химической природы по-разному поглощают ионы из раствора. На рис. 43 показаны изотермы ионного обмена на различных катионитах. Катионит 1

преимущественно поглощает ионы  $\text{Na}^+$ , то есть более селективен к нему, катионит 2 поглощает ионы в равной мере ( $K = \text{tg } 45^\circ = 1$ ) и является неселективным, катионит 3 более селективен к ионам  $\text{H}^+$ . Опыт показывает, что ионообменники более селективны к ионам высокой зарядности и менее – к однозарядным.



*Рисунок 43. Изотермы ионного обмена на различных катионитах*

Равновесие ионного обмена может быть смещено изменением концентрации веществ в растворе, образованием воды и других слабых электролитов, газов, малорастворимых соединений. Образование воды или газов делает реакции ионного обмена практически необратимыми. Например, при обработке воды, содержащей гидрокарбонаты, катионитом в  $\text{H}^+$ -форме проходит реакция:



В результате образования воды и диоксида углерода равновесие полностью смещается вправо. Эта реакция используется для удаления из воды ионов жесткости в процессах ее кондиционирования.

О способности почв опреснять морскую воду было известно с древних времен. Причина заключается в содержании органических и неорганических полиэлектролитов – гуминовых кислот, различных глинистых минералов, которые обладают свойствами ионообменников. Типичным примером природных неорганических катионитов являются алюмосиликаты и относящиеся к ним цеолиты, например, каолинит, иллит, монтмориллонит и др.. Согласно данным В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана в известной нам части земной коры массовое процентное содержание силикатов и алюмосиликатов составляет около 75%. В 1905г. Р. Ганс опубликовал метод получения ис-

кусственного неорганического ионита пермутита, имеющего состав  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Все цеолиты имеют слоистую пористую структуру с отрицательно заряженными ионообменными группами на поверхности каждого слоя (рис. 44).

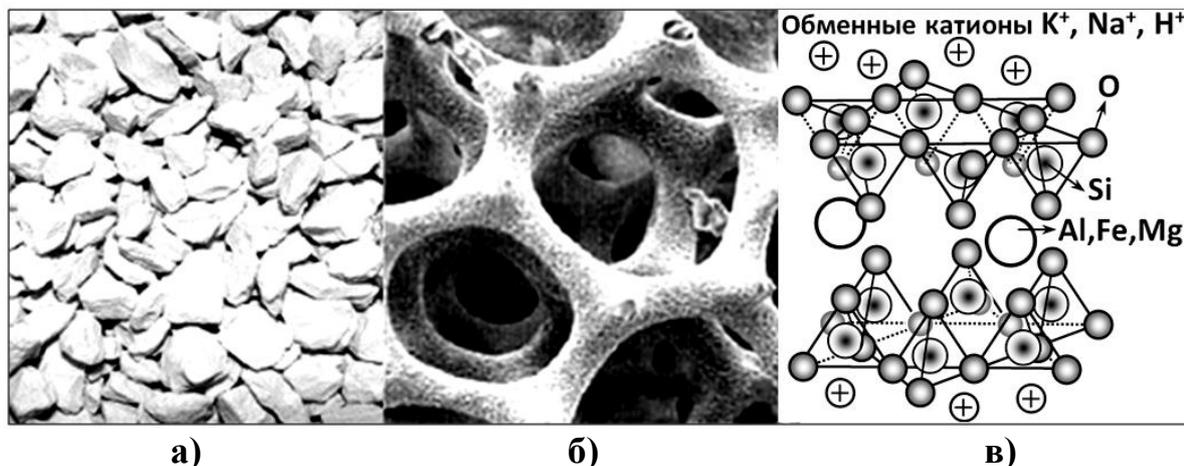
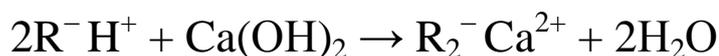


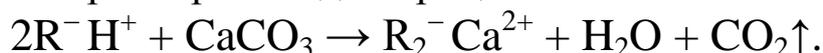
Рисунок 44. Цеолит в натуральном виде (а), при увеличении в микроскопе (б) и кристаллическая решетка цеолита (в)

Между слоями и в порах находятся молекулы воды и растворенные в ней электролиты, которые участвуют в ионном обмене.

Процессы удобрения и мелиорации почвы минеральными удобрениями также связаны с ионным обменом. Например, при известковании кислых почв реакция ионного обмена протекает необратимо:



Другим приемом мелиорации является мелование кислых почв, при котором происходит процесс

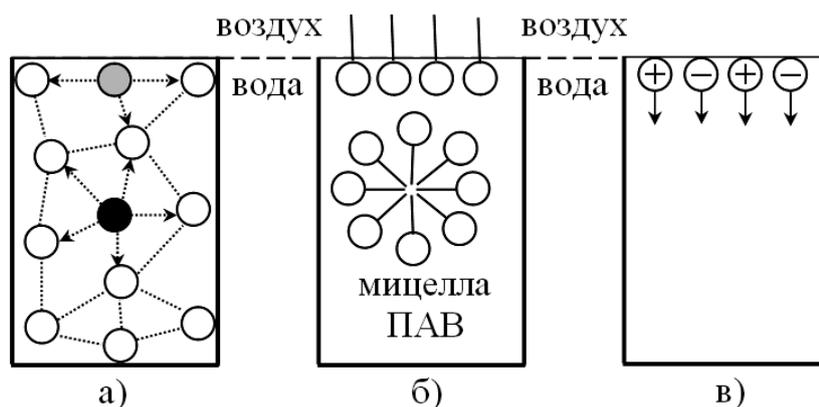


Природные и синтетические иониты используются в процессах обессоливания и очистки воды главным образом от солей жесткости. В настоящее время с этой целью широко применяют ионообменные смолы, имеющие полимерную углеводородную матрицу с фиксированными ионообменными группами.

### ***Адсорбция на поверхности раздела жидкость – газ***

Согласно второму закону термодинамики, в системах, обладающих избытком свободной энергии, могут самопроизвольно протекать процессы, понижающие запас энергии. Жидкости, в частности вода, образуя поверхности с другими фазами, стре-

мятся их уменьшить. Капли воды в воздушной среде имеют форму шара, так как при равных объёмах тел шарообразная поверхность минимальна. Уменьшение свободной энергии поверхности может быть достигнуто также снижением поверхностного натяжения. Рассмотрим различие в энергетическом состоянии молекул воды, находящихся на поверхности раздела вода-воздух и внутри жидкой фазы (рис. 45 а).



**Рисунок 45. Схемы явлений на поверхности раздела вода-воздух: а) силы, действующие на молекулы воды, б) адсорбция ПАВ, в) адсорбция поверхностно-инактивных веществ.**

Каждая из молекул внутри жидкости окружена подобными ей полярными молекулами воды и вступает с ними в диполь-дипольные взаимодействия. При этом равнодействующая всех сил притяжения со стороны других молекул равна нулю. Если же молекула находится на поверхности, то силы притяжения со стороны молекул газа ничтожны, равнодействующая сил взаимодействия с другими поверхностными молекулами равна нулю. Но со стороны жидкости имеют место диполь-дипольное взаимодействие, в результате чего поверхностная молекула стремится быть втянутой внутрь. Поэтому поверхность стремится к сокращению. Сила, действующая на поверхностные молекулы со стороны нижележащих, определяет величину поверхностного натяжения.

Для увеличения поверхностного натяжения необходимо преодолеть вызывающие его силы, то есть затратить энергию.

**Энергия, необходимая для увеличения поверхности жидкости на  $1 \text{ м}^2$  называется коэффициентом поверхностного натяжения или просто поверхностным натяжением ( $\sigma$ ).** Поверхностное натяжение выражается в единицах работы

(Дж/м<sup>2</sup>) или силы (Н/м). На границе раздела вода-воздух при 20 °С поверхностное натяжение равно  $72,6 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Эта величина соответствует суммарной энергии водородных связей, которые поверхностная молекула воды образует с нижележащими. Поверхностное натяжение на границе бензол-воздух при этом равно 28,9 Дж/м<sup>2</sup>, а ртути 471,6 Дж/м<sup>2</sup>. В отличие от воды, молекулы бензола связаны лишь слабыми дисперсионными взаимодействиями. В ртути же связь между атомами осуществляется прочной металлической связью, в результате чего ее поверхностное натяжение очень велико.

С повышением температуры поверхностное натяжение вследствие разрыва части водородных связей снижается, приближаясь к нулю при достижении температуры кипения.

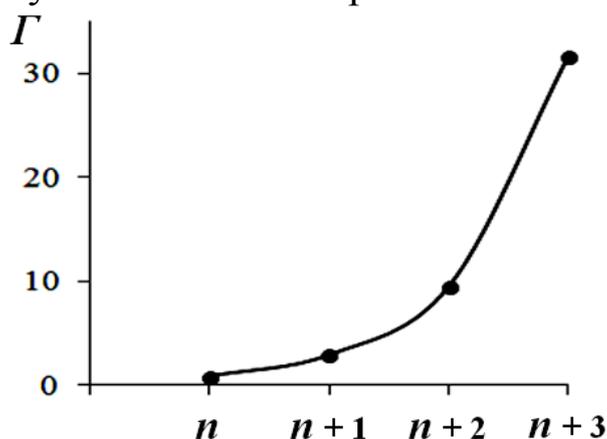
Рассмотрим особенности влияния растворённых веществ на поверхностное натяжение воды и закономерности их адсорбции на границе раздела жидкость - газ. На этой границе, в отличие от твёрдой поверхности, отсутствуют активные центры и поэтому все участки поверхности равноценны. При этом молекулы адсорбированных веществ не локализуются, а могут свободно перемещаться.

В зависимости от особенностей взаимодействия адсорбированных веществ с водой они подразделяются на два вида: поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные. ПАВ обладают дифильным строением: их молекулы состоят из двух частей – гидрофильной и гидрофобной. Гидрофильную часть молекул ПАВ образуют группировки атомов, соединённых сильнополярными ковалентными связями (-ОН, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> и др.). Гидрофобная часть молекулы представляет собой группировки атомов, связанных неполярными или слабополярными ковалентными связями, представляющими собой углеводородные радикалы. Среди ПАВ выделяют неионогенные, не образующие ионов в растворе (спирты, амины, высшие жирные кислоты, белки и др.) и ионогенные (мыла, сульфокислоты, соли аминов и др.). При адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость-газ, согласно принципу «подобное в подобном», ориентация молекул происходит так, что гидрофобные углеводородные радикалы вытесняются из полярной водной

среды, а гидрофильные полярные части молекул втягиваются в воду (рис. 45 б).

Выталкивающее действие воды на гидрофобные части молекул ПАВ способствует накоплению их в поверхностном слое. Так как процесс адсорбции самопроизволен, то адсорбция ПАВ в поверхностное слое снижает свободную энергию, что выражается в уменьшении поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение снижается с увеличением концентрации ПАВ вплоть до того, пока их молекулы не образуют плотно упакованный слой на поверхности. Дальнейшее увеличение концентрации вызывает появление внутри водной фазы межмолекулярных образований, называемых мицеллами. Мицеллы формируются так, что углеводородные радикалы ПАВ вступают между собой в дисперсионные взаимодействия, а гидрофильные части их молекул ориентируются в водную среду.

На накопление молекул ПАВ в поверхностном слое влияет величина углеводородного радикала. Эта закономерность определяется правилом Траубе-Дюкло, которое выведено на примере гомологического ряда разбавленных растворов предельных одноосновных карбоновых кислот. **Удлинение углеводородной цепи в жирных кислотах на одну  $-CH_2-$  группу увеличивает их способность к адсорбции в 3,2 раза** (рис. 46). Это правило справедливо при температуре 298 К (25 °С), а с её повышением коэффициент 3,2 уменьшается и стремится к 1.



*Рисунок 46. Изменение способности ПАВ к адсорбции ( $\Gamma$ ) в зависимости от содержания атомов углерода в радикале жирных кислот ( $n$ )*

Поверхностно-инактивные вещества по сравнению с ПАВ имеют более высокую растворимость. К ним в основном относятся все неорганические хорошо диссоциирующие электролиты – соли, щёлочи, соляная, серная, азотная кислоты и др. Поверхностно-инактивные вещества повышают поверхностное натяжение раствора. Причина этого состоит в том, что их ионы гидратируются за счёт ион-дипольных взаимодействий и поэтому стремятся уйти вглубь раствора, вовлекая при этом во взаимодействие и поверхностные молекулы воды (рис. 45 в). Так как интенсивность ион-дипольных взаимодействий выше, чем диполь-дипольных (рис. 45 а), то для образования новой поверхности необходимо разорвать более прочные водородные связи и тем самым затратить большую энергию.

Зависимость между поверхностным натяжением и концентрацией веществ в растворе установлена Гиббсом и описывается уравнением:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции в поверхностном слое,  $C$  – концентрация вещества,  $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$  – изменение поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) с изменением концентрации вещества.

Анализ уравнения Гиббса показывает, что если адсорбция положительна ( $\Gamma > 0$ ), то  $\frac{\partial \sigma}{\partial C} < 0$ , то есть поверхностное натяжение с ростом концентрации снижается, что характерно для ПАВ. Для поверхностно-инактивных веществ, как отмечено выше, ( $\Gamma < 0$ ), а следовательно,  $\frac{\partial \sigma}{\partial C} > 0$ , то есть с ростом их концентрации поверхностное натяжение повышается.

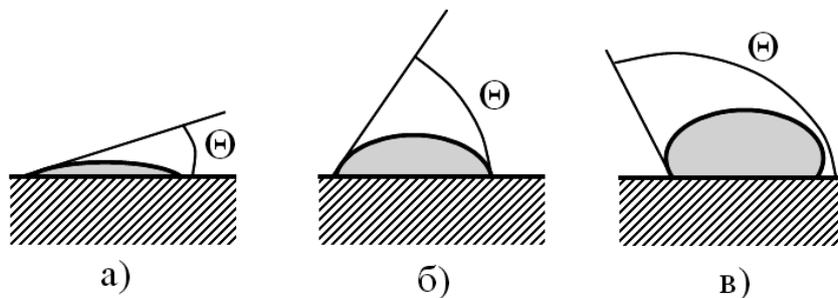
Некоторые вещества, например сахара, при растворении в воде не изменяют поверхностного натяжения, находясь между ПАВ и поверхностно-инактивными веществами. Для таких веществ  $\frac{\partial \sigma}{\partial C} = 0$ , а следовательно,  $\Gamma = 0$  и накопление молекул в поверхностном слое не происходит.

Величину  $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$  называют поверхностной активностью. Поверхностная активность мыл, сульфомыл и других органических

ПАВ с относительно высокой молекулярной массой очень viscous. Учёт этого показателя важен, например, при разработке режимов работы водоочистных сооружений. ПАВ находят широкое применение в различных областях деятельности человека. Это многочисленные моющие средства и эмульгаторы, используемые в быту, при производстве пищевых продуктов, в технике, где используются их полезные качества. Однако использование ПАВ имеет и негативные последствия. Некоторые ПАВ, такие как мыла органических кислот, относительно безопасны, так как разлагаются на специальных очистных сооружениях и даже в окружающей среде. В то же время сульфомыла, являющиеся основой современных моющих средств, разлагаются не полностью, а некоторые, например, алкиларилсульфонаты (некали) почти не разлагаются. Сброс токсичных вод, содержащих сульфомыла, без очистки в окружающую среду вызывает гибель водной фауны и угнетение флоры. По отрицательному влиянию на окружающую среду ПАВ занимают одно из первых мест. Поэтому задачей производителей является разработка технологий получения относительно безопасных ПАВ для природы и человека.

### *Смачивание*

В природе и технике встречаются явления, связанные со взаимодействием адсорбента и растворителя, называемое **смачиванием**. Если на твердую поверхность нанести каплю воды, то капля образует с поверхностью так называемый **угол смачивания**. При этом в зависимости от взаимной природы твердого тела и жидкости, краевые углы смачивания будут различны (рис. 47).



*Рисунок 47. Виды краевых углов смачивания. Θ – краевой угол смачивания.*

Если капля практически полностью растекается (рис. 47а) и краевой угол мал, то говорят о практически полной смачиваемости поверхности. Если  $0^\circ < \Theta < 90^\circ$  (рис. 47б), то это ограниченное смачивание, а если угол  $\Theta$  – тупой (более  $90^\circ$ ), то поверхность несмачиваемая или плохо смачиваемая (рис. 47в). Степень смачиваемости  $W$  измеряется косинусом краевого угла:

$$W = \cos \Theta.$$

В общем, чем больше  $\cos \Theta$ , тем лучше поверхность твердого тела смачивается жидкостью.

Краевой угол образуется в результате взаимодействия сил **адгезии** и **когезии**. Силы адгезии действуют между поверхностными слоями частиц твердой и жидкой фаз, а когезии – между частицами внутри каждой из фаз. При преобладании сил адгезии краевой угол мал и поверхность хорошо смачивается. Полное смачивание наблюдается, например, при взаимодействии воды с хлопком (вата легко прилипает к мокрой поверхности, т.к. велики силы адгезии). Неполное смачивание водой наблюдается на металлах, покрытых оксидами (алюминий, ржавое железо). Очень плохо смачиваются тефлон, парафин, воск, покрытые жиром поверхности, для которых преобладают силы когезии внутри жидкой фазы. Очень велики силы когезии в ртути, атомы которой объединены металлической связью. Поэтому ртуть легко образует шарики, рассыпаясь по поверхности.

**Твердые поверхности, хорошо смачиваемые водой, называются гидрофильными, а плохо смачиваемые – гидрофобными (олеофильными).**

Олеофильные поверхности хорошо смачиваются неполярными или малополярными жидкостями – бензолом, гексаном и др., а гидрофильные – полярными, в первую очередь водой. Гидрофильные поверхности раздела фаз имеют многие природные объекты, в частности, почвы, в состав которых входят молекулы полиэлектролитов. На хорошо смачиваемых почвах существует оптимальный почвенный режим, что обеспечивает высокую эффективность сельскохозяйственной деятельности. Однако, попадание в почву гидрофобных веществ, например, разлив бензина или масел, выбросов автомобилей вблизи автострад ухудшает ее смачиваемость и тем самым водный режим.

Гидрофильные поверхности специальной обработкой могут превращаться в олеофильные. Например, хлопчатобумажные ткани, активно впитывающие воду, после обработки ПАВ становятся гидрофобными, так как между хлопком и полярной частью ПАВ происходят сорбционные взаимодействия, а неполярная гидрофобная часть молекул сорбата образует поверхностный слой (рис. 48).

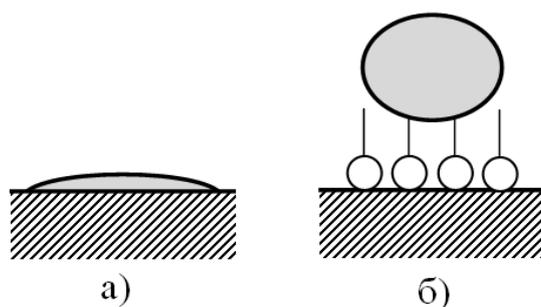


Рисунок 48. Гидрофобизация смачиваемой поверхности (а) путем сорбции ПАВ (б).

Подобным методом получают несмачивающиеся ткани, используемые для защиты от атмосферных осадков.

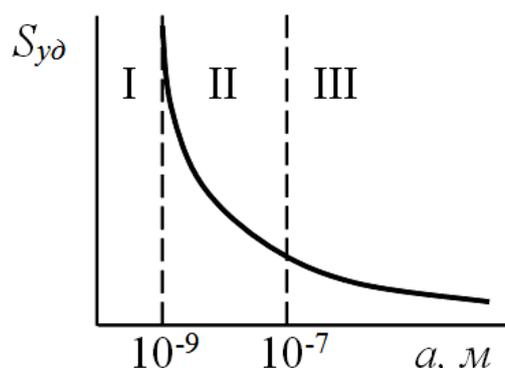
## 7.2 Дисперсные системы

Дисперсной называют систему, в которой одно вещество в раздробленном (дисперсном) состоянии равномерно распределено в массе другого вещества. Раздробленное вещество называют **дисперсной фазой**, а среду, в которой оно распределено, – **дисперсионной средой**.

Дисперсные системы многообразны. Все биологические системы – микроорганизмы, растения, животные, человек, а также воздух, природные и технические воды, горные породы представляют собой дисперсные системы. Для характеристики дисперсных систем используют понятие «степень дисперсности».

**Степень дисперсности ( $\alpha$ )** – это величина, обратная величине линейного размера частиц дисперсной фазы:  $\alpha = \frac{1}{l}$ . Для сферических частиц линейным размером считают диаметр  $d$ . Иногда дисперсные системы характеризуют величиной удельной поверхности. **Удельная поверхность ( $S_{уд.}$ )** – это отношение суммарной поверхности частиц дисперсной фазы  $S$  к их объёму

$V: S_{y\partial} = \frac{S}{V}$ . С повышением степени дисперсности удельная поверхность быстро растёт (рис. 49).



**Рисунок 49. Зависимость удельной поверхности ( $S_{y\partial}$ ) от размера частиц ( $a$ ). I – молекулярно-дисперсные системы, II – коллоидно-дисперсные системы, III – грубодисперсные системы.**

Уменьшение размера частиц дисперсной фазы на порядок (в 10 раз) приводит к увеличению суммарной удельной поверхности тоже в 10 раз. Так, если размер частиц общим объёмом  $1 \text{ м}^3$  равен  $10^{-7} \text{ м}$ , то удельная поверхность составляет  $6 \cdot 10^7 \text{ м}^2$ , а при размере частиц  $10^{-9} \text{ м}$   $S_{y\partial} = 6 \cdot 10^9 \text{ м}^2$ . Дальнейшее дробление частиц теряет смысл, так как атомы и молекулы имеют размеры порядка  $10^{-10} \text{ м}$ .

### Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируются в первую очередь по степени дисперсности ( $\alpha$ ) на три типа.

**Таблица 12. Классификация дисперсных систем**

| Системы                                    | Диаметр частиц $d$ , м | Степень дисперсности $\alpha$ , $\text{м}^{-1}$ |
|--|------------------------|---|
| Грубодисперсные                            | $> 10^{-7}$            | $< 10^7$  |
| Коллоидно-дисперсные                       | $10^{-9} - 10^{-7}$    | $10^9 - 10^7$                                   |
| Молекулярно-дисперсные (истинные растворы) | $< 10^{-9}$            | $> 10^9$  |

Грубодисперсные системы характеризуются тем, что частицы их дисперсионной среды не проходят через тонкие бумажные фильтры, быстро оседают, видны в обычный микроскоп. К ним относятся многие природные образования – песок, глина, ил, горные породы и т. д.

Если дисперсная фаза грубодисперсной системы состоит из твёрдых частиц, а дисперсионная среда из жидкости (вода), то систему называют **суспензией** или **взвесью**. Если же дисперсная фаза и дисперсионная среда – взаимно несмешивающиеся жидкости, то эта система называется **эмульсией**, например, масло в воде.

Молекулярно-дисперсные системы устойчивы и образуются самопроизвольно. Примерами таких систем могут служить растворы химически чистых веществ, приготовленных на дистиллированной воде, свободной от пыли, газов и других примесей.

Коллоидно-дисперсные системы занимают промежуточное положение между грубо- и молекулярно-дисперсными. Они характеризуются тем, что частицы их дисперсной фазы проходят через тонкие фильтры, но задерживаются на ультрафильтрах, а также видны в ультрамикроскоп. Коллоидно-дисперсные системы имеют очень высокую степень дисперсности ( $10^9 - 10^7 \text{ м}^{-1}$ ), то есть обладают широко развитыми поверхностями раздела. Если в качестве дисперсионной среды выступает вода, а дисперсная фаза является твёрдой, то такие системы называют **лиофобными коллоидами** или **гидрозолями**. Для характеристики этих систем используют понятия «кинетическая» и «агрегативная» устойчивость. **Кинетическая устойчивость** определяется размером частиц дисперсной фазы, а **агрегативная** – противодействием их слипанию (образованию агрегатов из частиц). Структурной единицей коллоидно-дисперсных систем является мицелла – агрегат, состоящий из множества молекул. По сравнению с молекулярно-дисперсными системами коллоидно-дисперсные обладают агрегативной неустойчивостью, причиной чего является их гетерогенность. Хорошо развитая суммарная поверхность раздела коллоидно-дисперсных систем определяет большие величины свободной энергии, которая всегда, согласно известному принципу, стремится к минимуму. Понижение свободной энергии осуществляется уменьшением суммарной поверхности частиц, их укрупнением (слипанием). Агрегативная устойчивость может быть повышена добавлением в системы различных стабилизаторов – электролитов, ПАВ и др.

К коллоидно-дисперсным системам относятся также растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Эти растворы

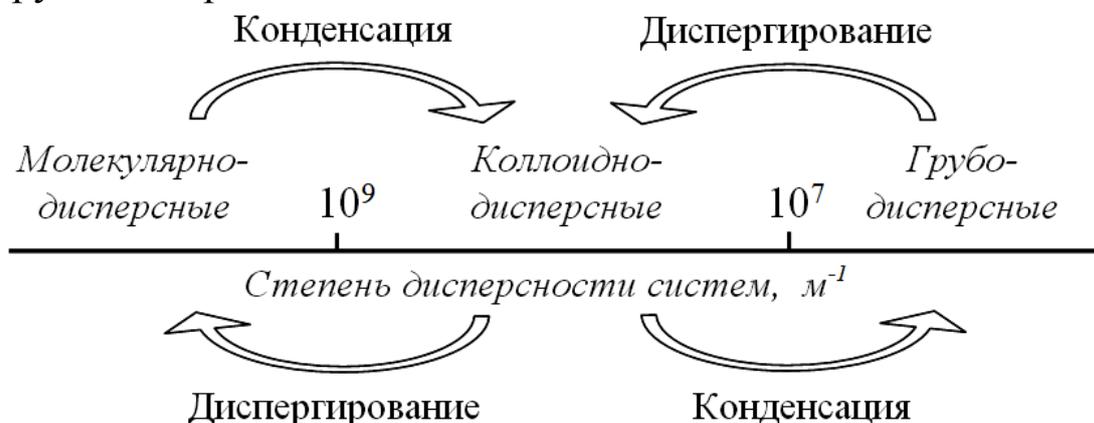
соответствуют коллоидно-дисперсным по величине частиц дисперсной фазы, имеющих размер  $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  м (молекулярная масса ВМС может достигать сотен тысяч и миллионов Да). Растворы ВМС характеризуются большой интенсивностью взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды и обладают высокой агрегативной устойчивостью. К ним относятся растворы белков, полисахаридов и других ВМС.

Все природные дисперсные системы обычно содержат частицы различных размеров и поэтому не могут быть строго отнесены к той или иной группе. Так воздух, состоящий из молекул газов, всегда содержит частицы пыли, пары воды. Речная вода содержит соли, несёт коллоидные частицы поликремневой кислоты, гидроксидов железа и алюминия, микроорганизмы, а горные реки, кроме перечисленного, и грубодисперсные песчинки, гравий и гальку. Клеточный сок животных и растений содержит неорганические соли, белковые образования и более крупные надмолекулярные структуры. Почва содержит грубодисперсные частицы минеральной части, коллоидно-дисперсные частицы, образуемые гумусовыми фрагментами, почвенную влагу, содержащую растворенные в ней соли, и воздух. Таким образом, природные дисперсные системы являются **полидисперсными**, содержащими частицы, относящиеся ко всем группам приведённой классификации.

Полидисперсные системы природных вод формируются различными путями. Например, подземные воды, как дисперсные системы, содержат соли, поступающие из горных пород при растворении и выщелачивании (молекулярно-дисперсные) и коллоидно-растворимые кремнезём и гидроксиды поливалентных металлов (коллоидно-дисперсные частицы). Содержание в них грубодисперсных частиц и микроорганизмов минимально. Поверхностные, в частности речные, воды более полидисперсны. Они содержат грубодисперсные и коллоидно-дисперсные частицы, образующиеся при выветривании горных пород, микроорганизмы, продукты жизнедеятельности живых организмов, соли, вещества, поступающие в реки со сточными водами и т. д.

## Получение коллоидно-дисперсных систем

Коллоидно-дисперсные системы могут быть получены двумя группами методов – диспергирование и конденсация. На схеме показаны пути их получения из молекулярно-дисперсных и грубодисперсных систем.



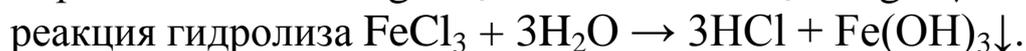
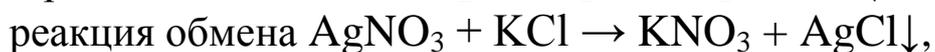
При диспергировании происходит уменьшение размеров частиц, повышение степени дисперсности и увеличение суммарной поверхностной энергии. При этом связи между частицами вещества разрываются, для чего потребляется энергия извне. Следовательно, эти процессы являются эндотермическими и несамопроизвольными. Методами диспергирования являются: **механические**, например, дробление вещества в коллоидных мельницах, **ультразвуковые** (быстрое сжатие и расширение под действием ультразвука), **пептизация** (добавление в систему «раствор-осадок» электролита, снижающего прочность связи между частицами осадка). Диспергирование высокомолекулярных соединений может проходить путем гидратации их функциональных групп при действии воды.

В природных условиях диспергирование происходит при воздействии на крупные объекты воды, ветра, температуры, растительных организмов. Например, горные породы в прибрежной части моря дробятся под действием прилива. Процесс их выветривания активно проходит при резком изменении атмосферного давления. Переход температуры окружающей среды через  $0^{\circ}\text{C}$  вызывает акты замораживания и размораживания содержащейся в трещинах горных пород воды и вследствие разности плотностей льда и воды приводит к дроблению горных пород. Корневища растений вследствие осмоса при набухании

также вызывает диспергирование камня. Чем интенсивнее колебание этих факторов, тем мельче становятся размеры частиц системы. И монолитных камней образуются щебни, далее гравий, песок, глина и, наконец, коллоидно-дисперсные частицы.

Конденсация вещества из молекулярно-дисперсных систем, приводящая к образованию коллоидно-дисперсных частиц, происходит с уменьшением степени дисперсности и понижением величины поверхностной энергии системы. Этот процесс проходит самопроизвольно и с выделением тепла.

В основе методов конденсации чаще всего лежат **химические реакции**, продуктами которых являются малорастворимые соединения. Например:



Коллоидно-дисперсные системы могут быть получены также **заменой растворителя**. Например, золь серы в воде может быть получен добавлением к ее раствору в спирте (молекулярно-дисперсная система) воды, в которой сера практически нерастворима и ее молекулы укрупняются в агрегаты со степенью дисперсности, соответствующей коллоидному состоянию.

Образование коллоидно-дисперсной системы и дальнейший ее переход в грубодисперсную можно наблюдать на примере атмосферных осадков. Если воздух, содержащий пары воды (молекулярно-дисперсная система), охлаждается, то это приводит к образованию тумана, представляющего собой коллоидно-дисперсную систему. Укрупнение частиц проходит с образованием водородных связей и поэтому с выделением тепла. При этом, согласно правилу Ле Шателье, равновесие пар-жидкость смещается в сторону образования капелек тумана. По той же причине дальнейшее понижение температуры вызывает еще большее укрупнение частиц, образование капель дождя или снежинок (грубодисперсные частицы).

## ***Свойства коллоидно-дисперсных систем***

Коллоидно-дисперсные системы характеризуются набором свойств, которые относятся к трём группам: **молекулярно-кинетические, оптические и электрические.**

**Молекулярно-кинетические свойства.** К молекулярно-кинетическим свойствам относятся *броуновское движение, диффузия* и *седиментационное равновесие*. По этим свойствам коллоидные системы принципиально не отличаются от истинных растворов. Однако у коллоидно-дисперсных систем они проявляются гораздо слабее, чем у молекулярно-дисперсных.

***Броуновское движение*** имеет молекулярно-кинетическую природу и заключается в непрерывном хаотическом движении коллоидных частиц. Интенсивность броуновского движения не зависит от природы вещества и изменяется в зависимости от температуры. Броуновское движение является результатом молекулярного движения и отражает взаимодействие молекул дисперсионной среды с частицами дисперсной фазы. На основании исследований броуновского движения может быть рассчитан коэффициент диффузии коллоидной частицы:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\eta$  – динамическая вязкость системы,  $r$  – радиус частиц дисперсной фазы.

***Диффузия*** – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации молекул и коллоидно-дисперсных частиц за счёт их беспорядочного теплового движения. Диффузия коллоидных частиц подчиняется тем же законам, что были установлены Фиком для диффузии газов (раздел 5). Вследствие гораздо больших размеров коллоидных частиц коэффициенты их диффузии на несколько порядков ниже, чем молекул и ионов. Поэтому выравнивание концентраций в коллоидных растворах проходит очень медленно. Обратным диффузии процессом является **флуктуация**. Она возникает за счёт того, что при беспорядочном движении в одинаковых объёмах системы число частиц не одинаково.

Очень важным молекулярно-кинетическим свойством коллоидно-дисперсных систем является ***седиментационное равно-***

**весе.** В коллоидных растворах одновременно действуют два вида противоположно направленных сил: 1) силы, вызывающие диффузию, приводящие к выравниванию концентраций и 2) сила тяжести, под действием которой частицы дисперсной фазы оседают. Процесс осаждения частиц называется **седиментацией**. При выравнивании сил наступает седиментационное равновесие, которое описывается выражением:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d_0) \cdot g}{\eta},$$

где  $v$  – скорость оседания частиц,  $d$  и  $d_0$  – соответственно плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды,  $r$  – радиус частицы,  $\eta$  – вязкость системы,  $g$  – ускорение свободного падения.

Из уравнения видно, что с большей скоростью оседают более крупные частицы (большая величина  $r$ ). При  $r > 2$  мкм влияние диффузии практически равно нулю, и преобладают силы тяжести, в результате чего скорость седиментации резко возрастает и образуется осадок. Скорость седиментации можно резко увеличить повышением ускорения силы тяжести применением центрифугирования в ультрацентрифугах – аппаратах с очень большим числом оборотов.

При седиментационном равновесии наблюдается распределение частиц с уменьшением концентрации от нижних слоёв к верхним. Это распределение характеризуется гипсометрическим законом Лапласа:

$$h = \frac{RT}{g \cdot M} \ln \frac{C_1}{C_2},$$

где  $C_1$  – концентрация частиц дисперсной фазы на исходном уровне,  $C_2$  – их концентрация на высоте  $h$ ,  $M$  – молекулярная масса вещества.

При разработке систем очистки воды или выявлении гранулометрического состава почв и грунтов расчёты проводятся с использованием условий седиментационного равновесия и гипсометрического закона.

Большое влияние на скорость оседания частиц оказывает **вязкость** дисперсной системы. Чем выше вязкость, тем большей устойчивостью обладает система. Теория вязкости коллоидно-дисперсных систем разработана Эйнштейном. Он рассмат-

ривал гидрозоль как суспензию с дисперсной фазой в виде твердых шаров, в которой вязкость линейно зависит от объемной доли дисперсной фазы  $\varphi$ .

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – соответственно вязкость системы и дисперсионной среды,  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от формы частиц дисперсной фазы. В случае шарообразной формы дисперсных частиц  $\alpha = 2,5$ , а для частиц другой формы он выше. Очень высокой вязкостью обладают растворы высокомолекулярных соединений, особенно в условиях, когда их макромолекулы максимально развернуты.

Вязкость дисперсной системы также зависит от степени дисперсности. При одинаковых массовых концентрациях коллоидных растворов вязкость системы с более мелкими частицами выше, чем с более крупными.

**Оптические свойства.** Оптические свойства коллоидно-дисперсных систем отличаются от свойств молекулярно- и грубодисперсных систем. К ним относятся: *опалесценция, эффект Фарадея-Тиндаля, окраска*. В основе этих явлений лежит рассеяние и поглощение света коллоидными частицами.

Главная причина рассеяния света – соотношение между размерами частиц дисперсной фазы и длиной полуволны света.

Если  $D \gg \frac{\lambda}{2}$ , где  $D$  – диаметр частицы,  $\lambda$  – длина волны света, то имеют место отражение, преломление, внутреннее отражение и поглощение света. Если же  $D \leq \frac{\lambda}{2}$ , то наблюдается диффракционное рассеяние света – отражение световых волн, расходящихся под разными углами. Размер коллоидных частиц 1 - 100 нм, а диапазон длин волн видимого света 380 - 760 нм, следовательно, выполняется условие  $D < \frac{\lambda}{2}$ , и поэтому коллоидная частица рассеивает свет. Визуально это наблюдается в виде явления, называемого *опалесценцией*. Опалесцирующие растворы являются мутными. При этом их окраска сдвинута в сторону меньшей длины волны видимой части спектра (белые гидрозоли опалесценируют голубоватым цветом).

**Эффект Фарадея-Тиндаля** заключается в появлении свечения в коллоидном растворе при пропускании через него пучка света. Рассеянные под углом  $90^\circ$  лучи фиксируются в виде светящихся точек глазом наблюдателя. При пропускании же света через молекулярно-дисперсную систему раствор кажется тёмным из-за отсутствия рассеяния (рис. 50).



Рисунок 50. Эффект Фарадея-Тиндаля

Интенсивность ( $I$ ) рассеянного света описывается уравнением Рэлея:

$$I = \frac{k \cdot n \cdot V^2}{\lambda^4},$$

где  $n$  - число частиц в данном объёме,  $V$  – объём каждой частицы,  $\lambda$  – длина волны,  $k$  – константа.

Закон Рэлея показывает, что наиболее интенсивно рассеиваются лучи коротковолновой части спектра. Поэтому в проходящем свете бесцветные золи кажутся красноватыми, а в рассеянном – голубоватыми. В ветреную погоду, когда воздух содержит мельчайшие частицы пыли, рассеиваются коротковолновые лучи, а проходящий свет красный, что наблюдается на закате солнца. Голубой цвет неба связан с флуктуацией плотности атмосферы, в результате чего мы наблюдаем рассеянный свет.

**Окраска коллоидных растворов** связана с поглощением света. Наблюдаемый проходящий световой поток определённой длины волны образуется за счёт поглощения коллоидным раствором излучений с другими длинами волн. Например, гидрозоль  $As_2S_3$  жёлтого цвета, так как он интенсивно поглощает голубые лучи. Твёрдые коллоидно-дисперсные системы, например драгоценные камни, окрашены благодаря коллоидно-дисперсным примесям. Так, дисперсионной средой рубина и сапфира является  $Al_2O_3$  белого цвета. Мелкораздробленные примеси оксидов хрома приводят к поглощению зелёных и го-

лубых лучей, в результате чего рубин кажется красным. Примеси  $\text{TiO}_2$ , придающие сапфиру синий цвет, поглощают красные лучи.

**Электрические свойства.** Исследования электрических свойств коллоидных растворов и строения двойного электрического слоя привели к созданию мицеллярной теории строения коллоидных частиц. Большой вклад в разработку этой теории внесли советские ученые А. В. Думанский, Н. Н. Песков, А. Н. Фрумкин и др. Основные положения мицеллярной теории строения коллоидных частиц сводятся к следующему:

- Каждый гидрозоль состоит из двух частей – **мицелл** и **интермицеллярной жидкости**. Мицеллы составляют дисперсную фазу, а интермицеллярная жидкость – дисперсионную среду, образованную раствором электролита.
- Коллоидная мицелла состоит из **ядра, адсорбционного и диффузного слоёв**.
- **Ядро мицеллы** представляет собой микрокристалл или агрегат из многих микрокристаллов.

Поверхность ядра обладает запасом свободной энергии и избирательно поглощает ионы из интермицеллярной жидкости. На поверхности ядра предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решётку или образующие с ионами, входящими в состав кристаллической решётки, малорастворимые соединения (правило Фаянса - Панета). В результате поверхность ядра мицеллы приобретает заряд.

- Ионы, создающие заряд ядра мицеллы, называются **потенциалообразующими** или **потенциалоопределяющими**.
- Образующийся заряд притягивает из интермицеллярной жидкости противоположно заряженные ионы – **противоионы**, часть которых достаточно прочно удерживается вблизи поверхности, но полностью не нейтрализует её заряд. Потенциалоопределяющие ионы с этой частью противоионов образуют **адсорбционный слой**.
- Остальная часть противоионов, количество зарядов которых  $x$  равно разности между количеством зарядов потенциалообразующих ионов ( $n$ ) и противоионов адсорбционного слоя ( $n-x$ ),

расположена на более удалённом расстоянии от ядра, образуя **диффузный слой**.

- Ядро вместе с адсорбционным слоем образует **гранулу**, а гранула с диффузным слоем – **мицеллу**. Гранула имеет либо положительный, либо отрицательный заряд. Мицелла всегда электронейтральна.

Строение мицеллы схематически показано на рис. 51.

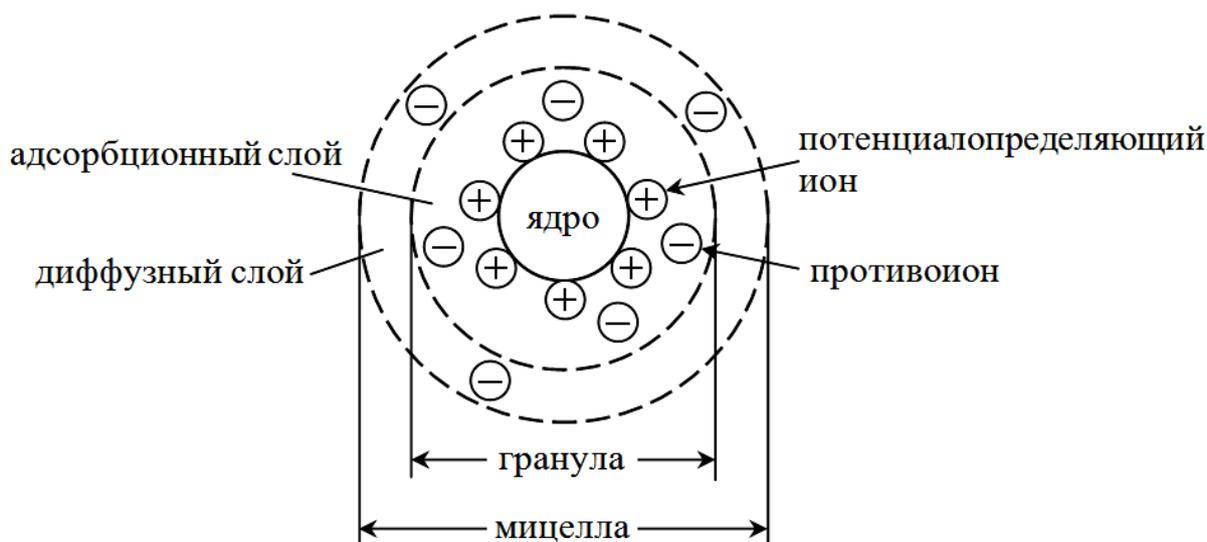
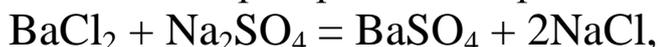
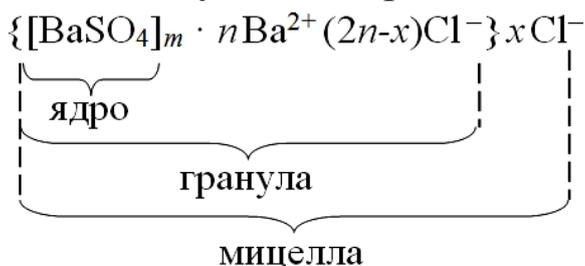


Рисунок 51. Строение мицеллы

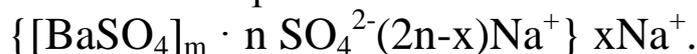
Заряд гранулы зависит от способа получения коллоидного раствора и может меняться. При протекании реакции:



если в растворе присутствует избыток  $\text{BaCl}_2$ , в начальной стадии (до точки эквивалентности) образуется кристаллическое ядро  $\text{BaSO}_4$  (обозначенное на схеме квадратными скобками) на поверхности которого из раствора адсорбируются ионы бария. Противоионами являются анионы хлора, так как все добавляемые в смесь сульфат-ионы входят в состав ядра. Краткая запись строения мицеллы выглядит следующим образом:



За точкой эквивалентности наблюдается избыток  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , все ионы бария будут переведены в состав ядра в виде  $\text{BaSO}_4$ . Тогда потенциалопределяющими ионами будут сульфат-ионы, а противоионами – ионы натрия:



Заряд гранулы в этом случае будет отрицательным.

С начала XIX века известны свойства коллоидных систем, носящих название **электрокинетических**. Это электроосмос и электрофорез. Строение мицеллы позволяет выявить сущность этих явлений. Если коллоидная мицелла находится в поле постоянного электрического тока, то отдельные её части начинают мигрировать в противоположные стороны. Гранула, составляющая основную массу мицеллы, движется в одну сторону, а ионы диффузного слоя в другую (рис. 52). Таким образом, **электрофорез** – это движение гранул в поле постоянного электрического тока к противоположному полюсу, а **электроосмос** – перенос ионов диффузного слоя с их гидратными оболочками к другому полюсу. Электрофорез и электроосмос не являются односторонними, а всегда протекают одновременно.

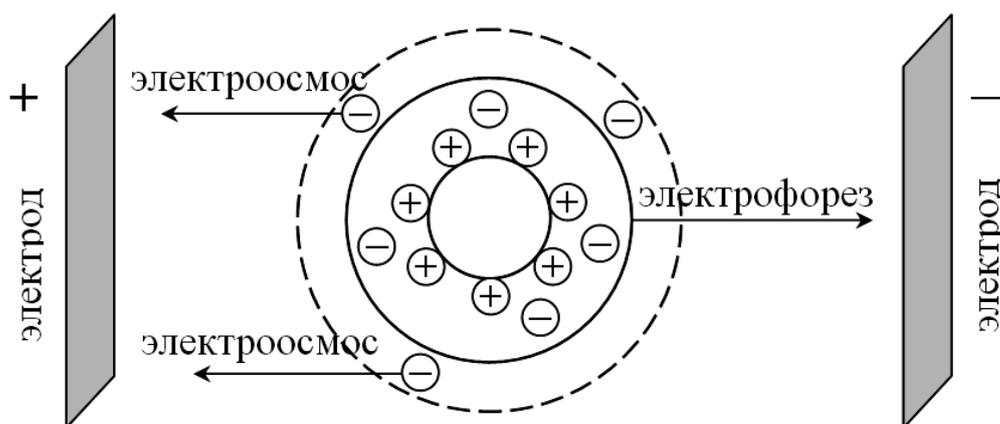
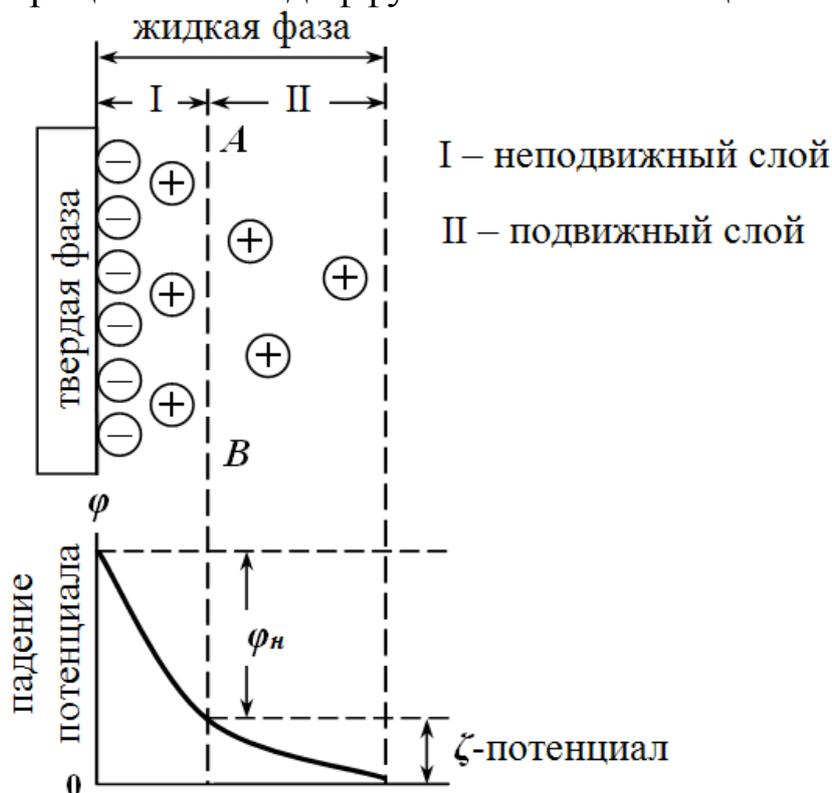


Рисунок 52. Схема электрофореза и электроосмоса

Изучение электрокинетических явлений показало, что у поверхности коллоидных частиц образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала. Причиной этого является то, что на поверхности ядра сорбируются потенциалобразующие ионы, а противоионы в силу электростатического притяжения располагаются вблизи них. В растворах ВМС двойной слой образуется за счёт диссоциации полярных групп их молекул. Современная теория двойного электрического слоя у по-

верхности коллоидных частиц строится на основе теории строения двойного слоя Штерна, разработанной для твёрдых металлических электродов. Дальнейшее развитие этой теории применительно к коллоидным системам позволило объяснить проблему их устойчивости и сущность электрокинетических явлений. Согласно представлениям, разработанным российскими учёными Фрумкиным и Дерягиным, при относительном движении жидкой и твёрдой фаз плоскость скольжения их лежит на некотором расстоянии от твёрдой фазы. Слой жидкой фазы толщиной 2-3 молекулы при движении фаз остаётся неподвижным у твёрдой фазы. Плоскость скольжения соответствует границе между адсорбционным и диффузным слоями мицеллы (рис. 53).



**Рисунок 53. Строение двойного электрического слоя у поверхности коллоидной частицы. АВ – плоскость скольжения**

В неподвижном слое содержатся не все противоионы, а только их часть, которая не компенсирует заряд поверхности, а только снижает его. Остальная часть противоионов находится в подвижном слое. Некомпенсированный заряд поверхности равен сумме зарядов противоионов в подвижном слое. Сопоставление этого со строением мицеллы показывает, что неподвиж-

ный слой соответствует адсорбционному, а подвижный – диффузионному.

Заряд поверхности придаёт ей термодинамический потенциал  $\varphi$ . Так как в неподвижном слое содержатся противоионы, то в нём происходит скачок потенциала  $\varphi_n$ . На внешней границе диффузного слоя потенциал равен 0 и поэтому падение потенциала  $\zeta$  в нём равно:

$$\zeta = \varphi - \varphi_n.$$

**Падение потенциала в диффузном слое называется электрокинетическим или  $\zeta$ -потенциалом (дзета-потенциалом).**

Величина электрокинетического потенциала зависит от ряда условий. В разбавленных растворах диффузный слой достаточно широк, и  $\zeta$ -потенциал велик. В концентрированных растворах диффузный слой сжимается, часть противоионов из него переходят в адсорбционный слой, и  $\zeta$ -потенциал снижается. Кроме концентрации раствора на величину электрокинетического потенциала влияют температура, присутствие и концентрация других электролитов, рН-среды и т.д. Электрокинетический потенциал является важнейшим фактором, определяющим устойчивость коллоидно-дисперсных систем.

### ***Устойчивость и коагуляция коллоидных систем***

Коллоидные растворы по сравнению с молекулярными менее устойчивы. Под влиянием различных факторов (наличие примесей, изменение температуры, механические воздействия и др.) и даже без их воздействия может наступить нарушение устойчивости и выпадение дисперсной фазы в осадок.

Н. П. Песков в 1922 г. ввёл понятие о кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем.

**Кинетическая устойчивость** – способность дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения. На кинетическую устойчивость оказывает влияние ряд факторов, из которых самым важным является степень дисперсности. Системы, в которых скорость осаждения частиц под действием силы тяжести ничтожно мала, называются **кинетически устойчивыми**.

**Агрегативная устойчивость** – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и удерживать определённую степень дисперсности. Агрегативная устойчивость определяется наличием у коллоидных частиц одноимённых зарядов и наличием вокруг ядра мицеллы гидратных оболочек.

Б. П. Дерягин в 1945 г. разработал теорию устойчивости и коагуляции коллоидных систем. В основе теории лежат следующие представления:

1) гидратные оболочки вокруг коллоидных мицелл, обусловленные гидратацией ионов в диффузном слое, обладают упругими свойствами;

2) упругие силы гидратных оболочек называются расклинивающим давлением.

Таким образом, причинами агрегативной устойчивости являются, во-первых, электростатические силы отталкивания между одноимёнными ионами противоионов диффузных слоёв различных мицелл, а во-вторых, их упругие силы. **Разрушение диффузного слоя и снятие  $\zeta$ -потенциала вызывает коагуляцию частиц, их укрупнение и выпадение в осадок.**

**Коагуляция** – процесс укрупнения коллоидных частиц, происходящий под влиянием внешних воздействий. Процесс коагуляции связан с понижением степени дисперсности. Различают две стадии коагуляции – скрытую, когда визуально нельзя заметить изменений в системе и явную, когда эти изменения наблюдаются.

Факторами, способствующими коагуляции, являются:

- повышение температуры,
- механические воздействия,
- добавление электролитов (в т.ч. изменение рН раствора),
- длительный диализ (обессоливание раствора),
- спонтанная коагуляция – самопроизвольный процесс так называемого старения коллоидов, протекающий при их хранении.

Основным приёмом коагуляции является действие на коллоидную систему растворов электролитов.

Для начала процесса коагуляции необходимо, чтобы в коллоидном растворе содержалась некоторая минимальная концентрация электролита. Наименьшая концентрация электролита,

вызывающая коагуляцию, называется **порогом коагуляции**. Порог коагуляции выражается в ммоль/л. Порог коагуляции определяют по помутнению раствора, изменению окраски и другим признакам. Коагулирующее действие оказывает ион, имеющий заряд, противоположный заряду гранулы и одноимённый с ионами диффузного слоя. Механизм действия ионов коагулянтов заключается в том, что под их отталкивающим действием ионы диффузного слоя переходят в адсорбционный,  $\zeta$ -потенциал становится равным нулю, расклинивающее давление максимально снижается, заряд гранулы также становится равным нулю, и частицы слипаются.

Согласно правилу Шульце-Гарди ионы-коагулянты высшей зарядности вызывают явную коагуляцию при значительно меньших концентрациях, чем ионы низшей зарядности. Например, пороги коагуляции золя  $As_2S_3$  ионами  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $K^+$  относятся как 1 : 7,4 : 540, а пороги коагуляции золя  $Fe(OH)_3$  сульфат- и хлорид-ионами как 1 : 44. Очень активными коагулянтами являются органические электролиты.

При смешивании двух гидрозолей, имеющих противоположные заряды гранул, происходит их взаимная коагуляция. Этот процесс протекает очень интенсивно. Взаимная коагуляция используется при водоподготовке питьевой воды для её очистки от органических примесей. Взаимная коагуляция имеет место при смешивании речной и морской воды, в результате чего образуются осадки, формируются дельты рек.

Коагуляция коллоидных растворов протекает не мгновенно, с различными скоростями на различных её стадиях. Началом коагуляции считается соприкосновение двух коллоидных частиц и слипание их в один агрегат. Эти агрегаты далее слипаются между собой, образуя более крупные частицы. Это продолжается до начала седиментации. В начале процесса объединение частиц идёт медленно, но по мере увеличения концентрации электролита-коагулянта скорость возрастает. Различают период скрытой коагуляции – начальный участок кривой на рис.54 до точки S, медленную и быструю коагуляции (рис. 54). Точке S соответствует критический электрокинетический потенциал  $\zeta_{кр}$ . Далее имеет место явная коагуляция. На первой её, медленной, стадии не все столкновения приводят к слипанию частиц, так как диф-

фузные слои мицелл ещё не разрушены. Быстрая коагуляция наступает при полном разрушении диффузного слоя ( $\zeta = 0$ ). При быстрой коагуляции каждое столкновение частиц ведёт к их слипанию, и скорость процесса становится максимальной.

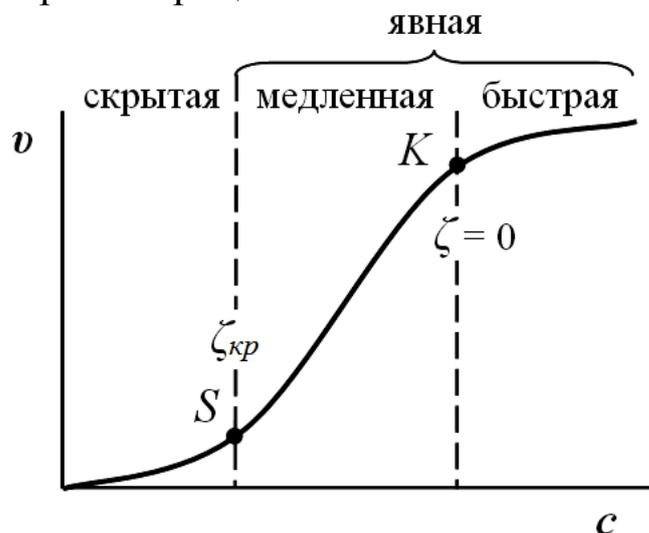


Рисунок 54. Зависимость скорости коагуляции ( $v$ ) от концентрации электролита-коагулянта ( $c$ )

Таким образом, основной причиной коагуляции является обнуление дзетта-потенциала и разрушение диффузного слоя противоионов мицелл.

Коллоидно-дисперсные системы крайне чувствительны к действию электролитов. Однако устойчивость мицеллярных растворов можно повысить добавлением поверхностно-активных веществ или высокомолекулярных соединений. Такое явление получило название **коллоидной защиты**. Защитным действием в отношении гидрозолей обладают белки, углеводы, пектин и др., а для неводных растворов – натуральный каучук. Гибкие макромолекулы высокомолекулярных или поверхностно-активных веществ образуют адсорбционный слой на поверхности коллоидных частиц, создающий дополнительную сольватную оболочку, предохраняющую мицеллы от слипания. В присутствии защитных веществ частицы гидрозолей приобретают дополнительную агрегативную устойчивость, которая позволяет их концентрировать вплоть до полного удаления дисперсной среды, а затем снова растворять до коллоидного состояния.

**Основные условия защитного действия:**

1. Достаточно высокая растворимость защитного вещества в дисперсионной среде коллоидного раствора.

2. Способность к адсорбции молекул защитного вещества на коллоидных частицах.

3. Оптимальная концентрация защитного вещества для образования адсорбционного слоя из макромолекул, покрывающего всю поверхность мицелл.

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

### 7.3 Мембраны и мембранные системы

Мембраны, как геометрические тела, представляют собой параллелограммы, одна из координат которых – толщина – имеет наноразмер. К примеру, биологические мембраны имеют толщину 5-7 нм. Поэтому изучение свойств мембран входит в содержание коллоидной химии.

Понятие «**мембрана**» (“membrane” - кожа) ввел в 1748 г. Жан-Антуан Нолле при изучении проницаемости свиного пузыря. В 1861 г. Томас Грэм, впервые исследовавший процесс диализа через биологические мембраны, назвал частицы, задерживаемые мембраной, *коллоидами*, а частицы, проходящие через нее – *кристаллоидами*. В результате работ Грэма и других исследователей было открыто основное свойство мембран - селективность, т.е. способность пропускать одни частицы и задерживать другие. По современным представлениям **мембрана – это селективно проницаемый барьер между двумя фазами**.

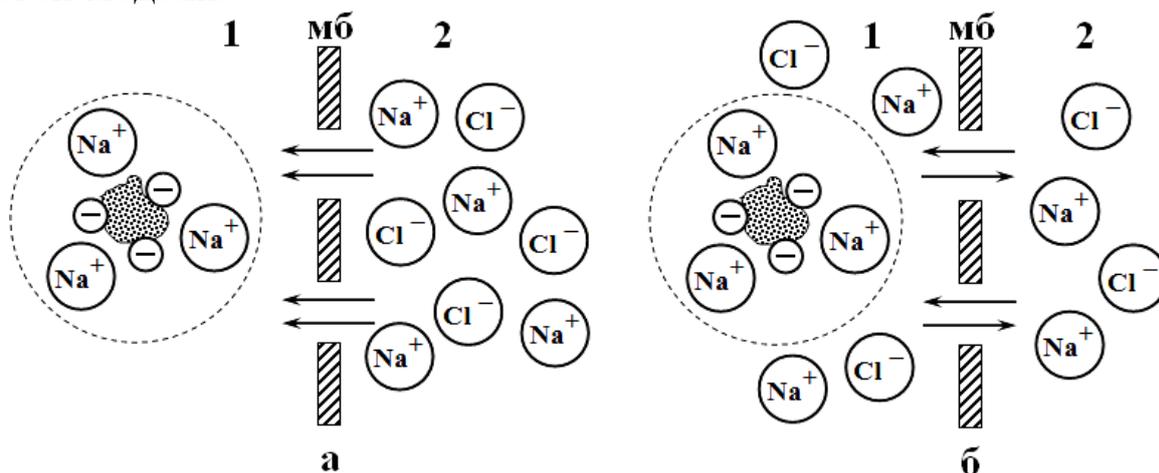
В XX веке широко развивалось и развивается в настоящее время направление по синтезу и практическому использованию синтетических мембран – полимерных, металлических, керамических, стеклянных и т.д. Синтетические мембраны применяются в технологических процессах кондиционирования воды, разделения компонентов жидких дисперсных систем, таких, например, молоко и молочная сыворотка, пиво, в получении чистых биопрепаратов и других производствах. Толщина синтетических мембран больше, чем биологических (микрометры), од-

нако, они, как и биологические обладают главным свойством мембран – селективностью.

Разделение смесей веществ с помощью мембран происходит под действием движущих сил процесса, действующих на какой-либо компонент смеси. Движущими силами являются разности интенсивности параметров в фазах, разделенных мембраной. Ими могут быть разность концентраций  $\Delta C$ , разность электрических потенциалов  $\Delta E$  и разность давления  $\Delta P$ . Мембраны функционируют в широких пределах величин движущих сил – от медленно протекающих процессов, близких к равновесным, и до высокоинтенсивных.

### **Мембранные равновесия**

Для описания работы мембран используют различные модельные представления. Простейшей, наиболее ранней моделью является представление о мембранах как о плоскостях с отверстиями, размер которых определяет разделение смеси по величине содержащихся в ней частиц. Это самая простая модель, но она может быть использована для объяснения некоторых мембранных явлений. В 1926 г. Фредерик Джордж Доннан объяснил способность мембран к исключению электролитов на основе этой модели.



**Рисунок 55. Схема установления доннановского равновесия.**

Пусть пространства 1 и 2 разделены полупроницаемой мембраной (мб) (рис. 55). В пространстве 1 имеются коллоидные частицы с диффузным слоем, содержащим противоион натрия. Пространство 2 содержит раствор хлорида натрия. Концентрация ионов натрия в пространстве 2 равна  $C_1$ , а в про-

пространстве 2 –  $C_2$ . Концентрация ионов хлора в пространстве 2 составляет также  $C_2$  вследствие электронейтральности. Мембрана способна пропускать ионы солей, но не пропускает коллоидные частицы. Перенос ионов натрия из пространства 1 в 2 невозможен из-за электростатического притяжения их к гранулам коллоидных частиц. Поэтому возможен перенос только ионов натрия и хлора из пространства 2 в 1. Эти условия показаны на левой части рисунка (а). Через некоторое время между обоими частями системы устанавливается равновесие (рис.55 б).

Обозначим количество хлорида натрия, переходящее из пространства 2 в 1, через  $x$ . Тогда в пространстве 2 концентрация ионов как натрия, так и хлора, станет  $C_2 - x$ . В пространстве 1 концентрация ионов натрия увеличится и составит  $C_1 + x$ , а хлора  $x$ . Константа равновесия для данного процесса:

$$K = \frac{(C_2 - x) \cdot (C_2 - x)}{(C_1 + x) \cdot x}$$

Так как химическая реакция при этом не происходит, то  $K = 1$ . Сделав преобразования, получим

$$\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$$

где  $x/C_2$  – доля соли, перешедшая из пространства 2 в 1. Пусть  $C_1 \ll C_2$ , что соответствует концентрированному раствору в пространстве 2. Тогда

$$\frac{x}{C_2} \approx \frac{C_2}{2C_2} \approx 0,5$$

т.е. соль примерно в равной мере делится между пространствами 1 и 2 и не задерживается мембраной. Если же  $C_1 \gg C_2$ , то

$$\frac{x}{C_2} = \frac{0}{C_1} = 0$$

т.е. мембрана практически не пропускает соль. Это и есть доннановское исключение электролита, заключающееся в том, что мембраны задерживают проникновение солей в клетки при их низкой концентрации во внешнем растворе.

Эти закономерности используются на практике. Например, для засолки помидоров или огурцов необходимо использовать достаточно концентрированный раствор поваренной соли, так

как при умеренной солености воды соль не будет проникать через клеточные мембраны этих овощей.

Простейшая модель работы мембран не объясняет проявления их основного свойства – селективности. Развитие науки о мембранах позволило выявить причины этого явления. По современным представлениям основой строения биологических мембран является бислоиный липидный слой, в котором гидрофобные части молекул взаимодействуют между собой за счет дисперсионных сил, а гидрофильные обращены в сторону водных фаз (внутри и наружу клетки) (рис.56).

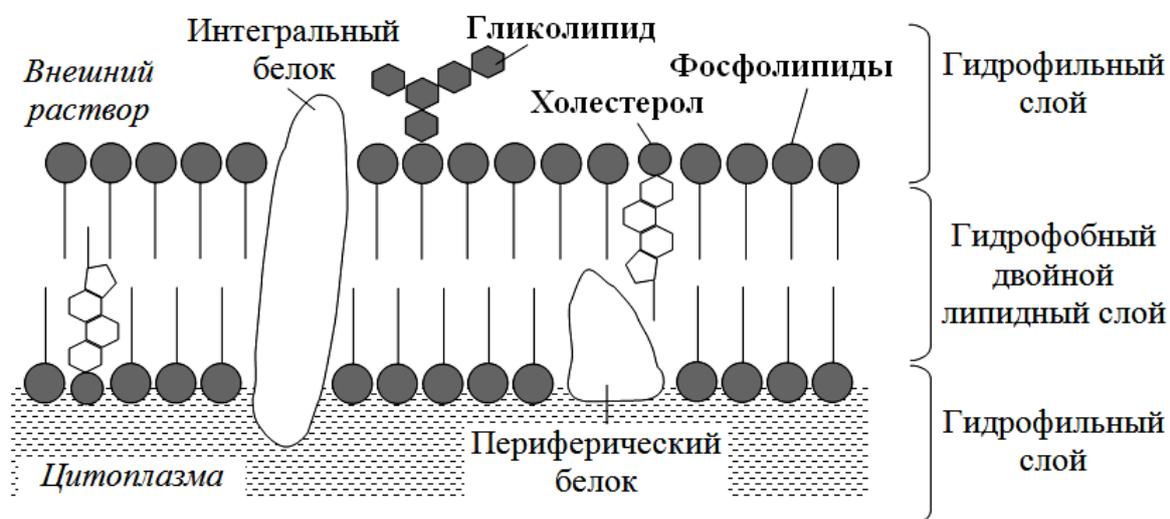


Рисунок 56. Строение биологической мембраны.

В липидный слой внедрены интегральные белки, связанные с цепочками олиго- и полисахаридов, направленными во внешнюю среду. Внутренняя часть липидного слоя содержит периферические белки. Кроме того, в строении клеточных мембран участвует вода.

Различия в химическом составе и структуре мембран играют важнейшую роль в переносе через них веществ и в регулировании обмена веществ. Согласно известному химическому принципу «подобное в подобном» различные элементы структуры мембран способствуют переносу химических веществ различной природы. Например, полисахаридный слой и вода способствуют проникновению через мембрану полярных (водорастворимых) веществ, а липиды и частично белки – неполярных (жирорастворимых) соединений.

## Мембранные методы разделения коллоидно-дисперсных систем

Коллоидные растворы, как правило, содержат примеси электролитов. С целью повышения их устойчивости необходимо удаление избытка солей. Мембранным методом, используемым с этой целью, является диализ. Диализ – самый старый и самый медленный из мембранных методов разделения. Движущей силой при диализе является разность концентраций соли в коллоидном и внешнем растворах. Принципиальная схема диализа показана на рис. 57.

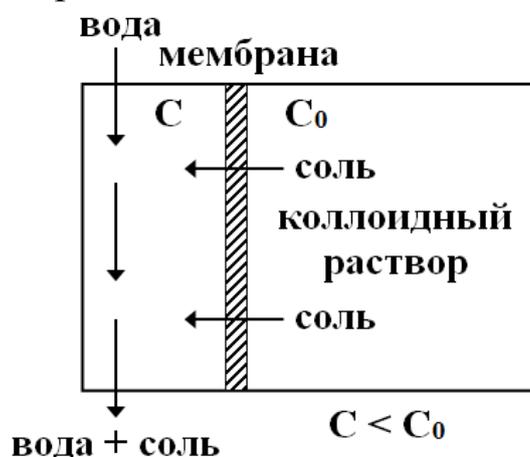


Рисунок 57. Схема диализа.

В правую часть двухкамерной ячейки помещается коллоидный раствор, а в левую протоком подается дистиллированная вода. Обе части ячейки разделены мембраной. Скорость диализа  $J$  описывается законом Фика для стационарного процесса

$$J = D \frac{C_0 - C}{l}$$

где  $C_0$  и  $C$  – соответственно концентрации соли в коллоидном и проточном растворах,  $l$  – толщина мембраны,  $D$  – коэффициент диффузии. Проток раствора в левой части ячейки необходим, так как в его отсутствие концентрации соли по обе стороны мембраны быстро выравниваются  $C_0 = C$  и тогда  $J = 0$ , т.е. процесс прекращается. Так как скорость диализа обычно пропорциональна толщине мембраны, то в процессе обычно используют тонкие мембраны.

Диализ используется для удаления примесей из различных смесей – травильных растворов, стоков гальванических и др. В

медицине приемом очистки крови от вредных веществ при почечной болезни является гемодиализ.

Увеличить скорость мембранного процесса можно применением более интенсивных движущих сил. Это реализуется в методах электродиализа, ультрафильтрации и обратного осмоса.

**Электродиализ – это метод изменения концентрации электролита, находящегося в объеме между мембранами, в результате протекания электрического тока.**

**Движущей силой при электродиализе является разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны.** Принципиальная схема электродиализа показана на рис. 58.

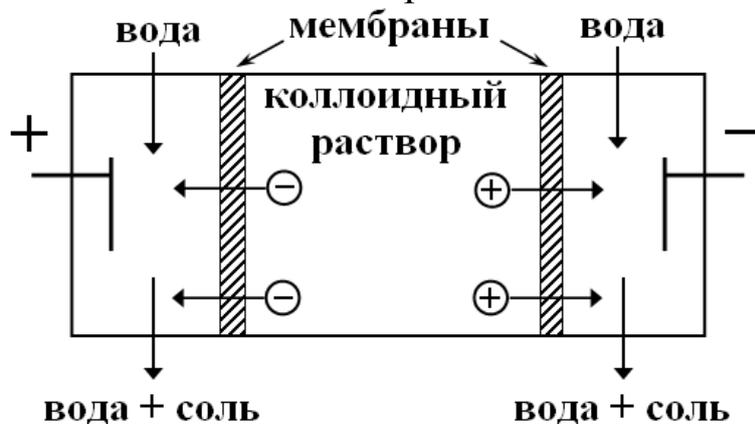


Рисунок 58. Схема электродиализа.

Коллоидный раствор, содержащий соли, помещается между двумя мембранами. Под действием разности потенциалов анионы через левую мембрану переносятся в сторону анода, а катионы через правую — в сторону катода. Коллоидно-дисперсные частицы вследствие больших размеров не могут проходить через поры мембран и задерживаются ими. В результате коллоидный раствор обессоливается.

В настоящее время в аппаратах для электродиализа (электродиализаторах) используются мембраны, изготовленные из синтетических катионо- и анионообменных смол, например, из катионита КУ-2 и анионита АВ-17. Катионообменные мембраны пропускают только катионы, а анионообменные — только анионы, поэтому числа переноса в таких мембранах близки к 1 и такой электродиализ более эффективен, чем процесс с использованием инертных мембран. Кроме того, используется принцип

многокамерности аппаратов, позволяющий резко увеличить их производительность (рис. 59).

Четные секции аппарата (2, 4, 6) заполняются очищаемыми коллоидными растворами, а нечетные (3, 5) – дистиллированной водой. В процессе электродиализа катионы переносятся через катионообменные мембраны (К), а анионы – через анионообменные (А). При этом катионообменные задерживают анионы, а анионообменные – катионы (рис.59).

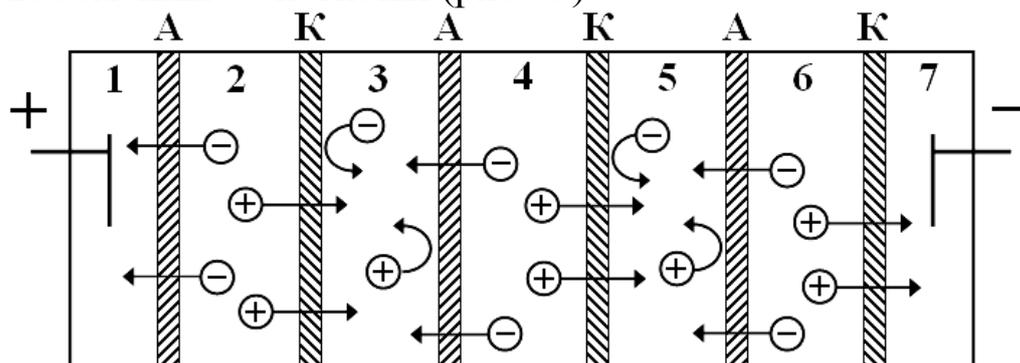


Рисунок 59. Схема многокамерного электродиализатора.

В результате в коллоидных растворах содержание соли снижается, а в секциях 3 и 5 образуется концентрат, содержащий электролит.

Электродиализ с ионообменными мембранами широко применяется при обессоливании воды с повышенной минерализацией, получении глубоко обессоленной воды при очистке пищевых коллоидно-дисперсных систем, при получении препаратов гумусовых кислот из почвенных вытяжек, очистке технологических растворов высокомолекулярных соединений и лекарственных препаратов.

**Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения коллоидных частиц или молекул высокомолекулярных соединений и молекул или ионов низкомолекулярных веществ.**

**Движущей силой при ультрафильтрации является разность давлений по обе стороны мембраны.** При ультрафильтрации происходит отделение частиц диаметром  $2 \cdot 10^{-7}$  м и молекулярной массы более 500 Да от более мелких. Если мембрана способна пропускать частицы наноразмеров и задерживать более крупные, то такой процесс называется микрофильтрацией. Принципиальная схема процесса ультрафильтрации показана на рис. 60.

Мембрана, разделяющая секции аппарата, содержит поры, способные пропускать воду и соли, но задерживает коллоидные частицы. На коллоидный раствор действует давление  $P_2$ , превышающее давление  $P_1$  в соседней секции (как правило, атмосферное). Под действием разницы давлений  $\Delta P = P_2 - P_1$  вода с растворенными в ней солями переносится через мембрану в левую секцию, откуда потоком воды солевой раствор удаляется.

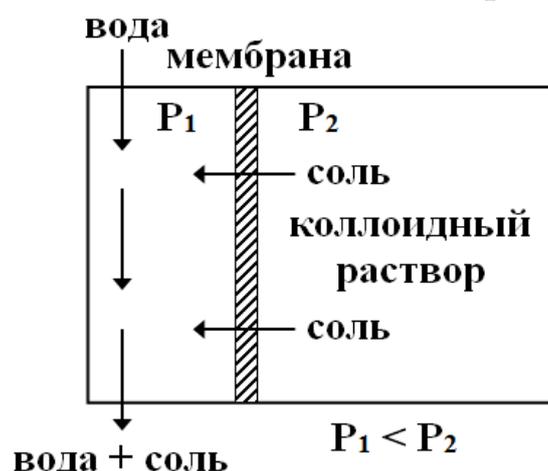


Рисунок 60. Схема ультрафильтрации.

Так как часть воды из коллоидного раствора переносится через мембрану, то одновременно с удалением соли происходит концентрирование дисперсной системы.

В процессах ультра- и микрофильтрации используются мембраны из полимеров, стекла, фольги, керамики.

Другим видом мембранного процесса, идущего под действием разницы давлений по обе стороны мембраны, является **обратный осмос**. Принципиальная схема этого процесса та же, что и для ультрафильтрации, однако главным отличием ее является условие  $P_2 > \pi$ , где  $\pi$  – осмотическое давление очищаемого раствора. В этом случае вода переносится через мембрану в раствор с более низкой концентрацией. Отсюда и термин «обратный осмос». В процессе обратного осмоса используются полимерные мембраны с очень мелкими порами, способные задерживать растворенные в воде соли.

Ультрафильтрация и обратный осмос применяются в процессах очистки промышленных сточных вод, концентрировании растворов в пищевых технологиях, очистки животноводческих стоков. Примером эффективности этих методов является полу-

чение сухого молока, где на первой технологической стадии проходит максимальное концентрирование молока обратным осмосом.

Обратный осмос используется для получения питьевой воды в регионах с низкой влагообеспеченностью. Так в Израиле обратным осмосом обрабатывают морскую воду и полученная обессоленная вода используется в дренажных системах для получения высоких урожаев овощей и фруктов.

Эффективными приемами разделения полидисперсных систем, таких, например, как мутные и солоноватые воды, является комбинация методов, где на первой стадии проходит ультрафильтрационное отделение грубо- и коллоидно-дисперсных частиц, а на второй – получение чистой воды обратным осмосом.

## **7.4 Растворы высокомолекулярных соединений (растворы ВМС)**

При растворении высокомолекулярные вещества образуют молекулярно-дисперсные системы, в которых размер растворенных молекул сопоставим с размером коллоидных частиц. С точки зрения дисперсности эти растворы можно считать истинными, однако, многие их свойства схожи со свойствами коллоидных растворов. Частицы ВМС часто существуют в растворе в виде клубка одной молекулы или ассоциатов нескольких с явно выраженной межфазной поверхностью. Эти частицы можно рассматривать как отдельную фазу, что делает раствор ВМС гетерогенной системой. Близость некоторых свойств коллоидно-дисперсных систем и растворов ВМС позволяет рассматривать поведение последних в рамках коллоидной химии.

### ***Общие сведения о высокомолекулярных веществах***

К высокомолекулярным относят вещества с молекулярной массой не менее 10 000-15 000 Да. Природные ВМС могут иметь молекулярную массу порядка нескольких миллионов. Размер и молекулярную массу синтетических полимеров\* можно контро-

---

\* Полимерами принято называть синтетические ВМС обычно линейного строения, получаемые путем полимеризации или поликонденсации мономеров.

лизовать в процессе их получения при протекании реакций полимеризации или поликонденсации. Однако получить высокомолекулярное вещество с точно заданной молекулярной массой невозможно, поэтому для ВМС используется понятие **средней молекулярной массы**, вычисленной с учетом фракционного состава молекул.

Вследствие большого размера молекулы ВМС нелетучи и не способны перегоняться. Поэтому они могут существовать только в твердом или жидком состояниях, а также полностью или частично растворяться в различных растворителях.

Высокомолекулярные вещества состоят из смеси молекул разного размера, построенных из одних и тех же мономерных молекул, расположенных в полимерной цепи по определенному принципу. ВМС, построенные из одинаковых мономерных звеньев называют **гомополимерами** (рис. 61 а), а если цепь состоит из разных мономеров – **сополимерами** (рис. 61 б). Если последовательность звеньев мономера монотонна, т.е. повторяется, то такие полимеры называют **регулярными**, а если последовательность отсутствует – **нерегулярными**. По характеру структуры полимерной цепи молекулы высокомолекулярных веществ могут быть **линейными** (рис. 61 а, б), не имеющими разветвлений, **разветвленными** (рис. 61 в), обладающими боковыми ответвлениями, и **сетчатыми** (*сшитыми* или *пространственными*) (рис. 61 г), образующими трехмерную сетку.

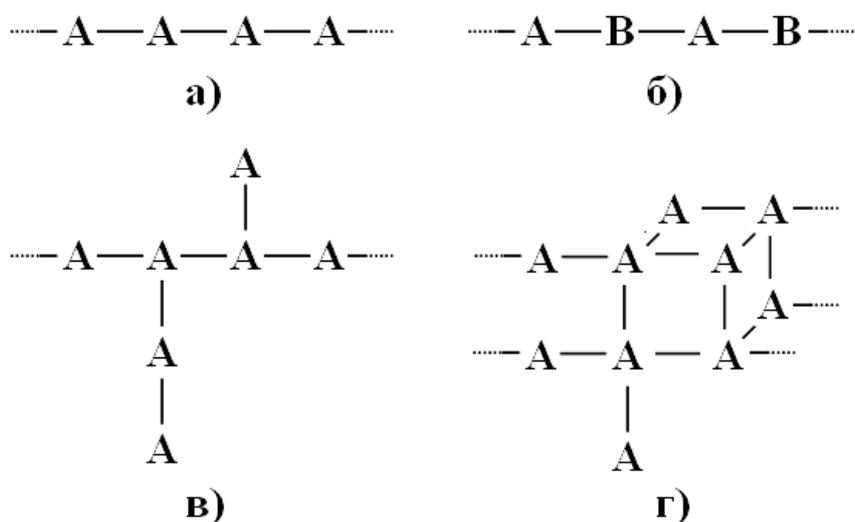


Рисунок 61. Структура полимерной цепи ВМС.

А, В - мономерные звенья.

Структура полимерных цепей оказывает большое влияние на их свойства. Так линейные макромолекулы, плотно располагаясь рядом друг с другом, образуют большое количество межмолекулярных связей и могут формировать кристаллические структуры. Высокая интенсивность межмолекулярных взаимодействий обуславливает плохую растворимость полимеров в воде. Такие ВМС входят в состав веществ с волокнистой структурой, могут образовывать плотные пленки, обладающие, как правило, высокой эластичностью. К ним относятся полиэтилен, полипропилен, коллаген, целлюлоза и ее производные.

ВМС с разветвленными полимерными цепями не способны формировать кристаллические структуры, а наличие в структуре полимерной цепи гидрофильных фрагментов делает такие вещества способными к набуханию и растворению в водной среде, например, крахмал (гликоген), амилопектин, желатин, натуральный каучук и др.

Пространственные высокомолекулярные вещества обладают полимерными цепями, сшитыми между собой группами атомов с ковалентными связями, и не способны к растворению в любых растворителях, могут только ограничено набухать. К ним относятся резина (вулканизированный каучук), фенолформальдегидные смолы, ионообменные смолы, клетчатка, цеолиты и др.

Высокомолекулярные вещества могут быть как органической, так и неорганической природы. По происхождению ВМС делят на: природные, синтетические и искусственные.

К **природным** или натуральным высокомолекулярным веществам относится большая группа соединений, встречающихся в окружающей среде и играющих большое значение в биологии и технике. Например, органические ВМС такие, как белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, натуральный каучук, или неорганические – графит, слюда, алюмосиликаты и т.д.

**Синтетические** полимеры получают синтезом из мономеров. Например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, пермутит и др. Многие синтетические полимеры в природе не встречаются, поскольку для их получения необходимы большие концентрации чистых мономеров, особые значения температуры, давления, а также присутствие катализаторов.

**Искусственные** полимеры получают из натуральных ВМС путем их химической модификации. Широко известны такие продукты химической модификации целлюлозы как нитроцеллюлоза, нашедшая применение и как взрывчатое вещество (бездымный порох), и в качестве пленкообразующего материала при производстве лаков, красок, пластмасс (целлулоид); или ацетатцеллюлоза, которую применяют при производстве волокон, используемых для изготовления вискозного волокна.

### ***Набухание и растворение ВМС***

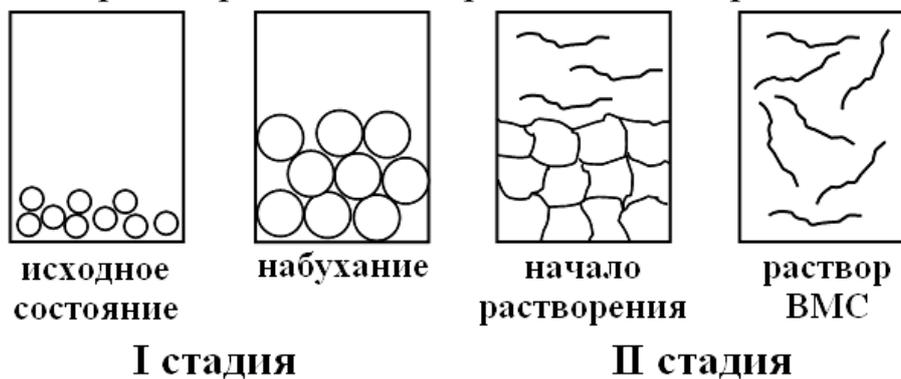
Процесс перехода молекул высокомолекулярных веществ в фазу растворителя, также как в случае низкомолекулярных соединений, зависит от степени взаимодействия между молекулами вещества и растворителя. Очевидно, что чем сильнее это взаимодействие, тем выше вероятность образования раствора ВМС, т.е. действует принцип «подобное растворяется в подобном». Так полимерные молекулы желатина, обладающие полярными группами –СО–NH– хорошо растворяются в воде и не растворяются в бензине или хлороформе. Наоборот, натуральный каучук, обладая неполярными макромолекулами, хорошо растворяется в углеводородных растворителях и не растворяется в воде или спирте.

Растворы ВМС обладают всеми признаками молекулярно-дисперсных систем, однако в силу большого размера молекул, обладают рядом особенностей, сближающих их с коллоидно-дисперсными системами, например:

- растворы ВМС являются гомогенными системами, содержащими частицы (макромолекулы) размером сравнимые с коллоидными (мицеллами),
- высокая вязкость растворов ВМС и медленная диффузия веществ, вызванные огромными размерами и разной формой макромолекул,
- неспособность проникать через молекулярные фильтры – мембраны и, как следствие, более высокое осмотическое давление растворов ВМС по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ,

- схожие с коллоидно-дисперсными системами оптические свойства,
- обязательное набухание ВМС перед растворением.

**Набухание** – это самопроизвольный процесс проникновения молекул низкомолекулярного растворителя в фазу полимера и заполнения им межмакромолекулярного и порового пространства, сопровождающийся увеличением объема ВМС. Механизм набухания и растворения ВМС представлен на рис.62.



*Рисунок 62. Стадии растворения ВМС.*

На первой стадии набухания отдельные кусочки твердой фазы полимера поглощают молекулы растворителя, увеличиваясь в объеме (рис.62). Диффузия растворителя в фазу полимера происходит медленно из-за малой подвижности макромолекул. При этом происходит разрушение большого числа межмолекулярных связей в структуре полимера, требующее затрат энергии, которое компенсируется выделением тепла при взаимодействии молекул полимера с растворителем (сольватации). Поэтому первая стадия набухания экзотермическая.

Затем, на второй стадии все набухшие кусочки сливаются в единый, очень вязкий гомогенный слой полимера с растворенным в нем растворителем, граничащий с дисперсной средой (рис.62). Молекулы ВМС с этой границы могут переходить в гомогенную фазу раствора. Стадия полного растворения – это превращение гетерогенной системы в гомогенную при полном переходе всех молекул полимера в раствор (рис. 62).

Различают два вида набухания – **неограниченное**, представляющее собой полное растворение и образование гомогенных растворов ВМС, и **ограниченное**, когда набухание останавливается на первой стадии, без полного растворения полиме-

ра. Для ограниченно набухающих ВМС **определяют степень набухания  $\alpha$** , которую оценивают как массовое или объемное изменение, происходящее с полимером от начала набухания до достижения равновесного состояния.

$$\alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где  $V_0$  – объем исходного полимера,  $V$  – объем набухшего полимера.

Степень набухания зависит от структуры цепи (линейная, разветвленная или сетчатая), природы групп, способных к сольватации, и природы растворителя. На степень и скорость набухания полимера влияют также температура, давление, рН среды, присутствие электролитов, степень измельченности полимера.

### ***Свойства растворов ВМС***

**Электрические свойства.** ВМС также как и низкомолекулярные вещества можно поделить на **электролиты** и **неэлектролиты**. Высокомолекулярные вещества, содержащие группы атомов, способные в водной среде диссоциировать, называют **полиэлектролитами**. Электрический заряд макромолекул, возникающий при диссоциации, определяется степенью диссоциации их ионогенных групп. Различают:

- полиэлектролиты, содержащие кислотные группы, например  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,
- полиэлектролиты, содержащие основные группы, например  $-\text{NH}_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$ ,
- полиэлектролиты, содержащие одновременно кислотные и основные группы – *полиамфолиты*.

Примером полиамфолитов являются белки, поскольку в состав их молекул, помимо пептидной связи, входят боковые и концевые радикалы с карбоксильными группами и первичными аминогруппами. Ионизация карбоксильных групп происходит преимущественно в щелочной среде, а аминогрупп – в кислой среде. **рН раствора, при котором суммарный заряд белковой молекулы равен нулю, называют изоэлектрической точкой (ИЭТ или pI)**, а состояние белковой молекулы – *изоэлектрическим*. При прохождении электрического тока через раствор по-

лиэлектролита заряженные полиионы перемещаются в сторону противоположно заряженного электрода. В кислой среде при  $pH < IЭТ$  белка его полиионы будут заряжены отрицательно (рис. 63а) и перемещаются к аноду. В щелочной среде при  $pH > IЭТ$  белка его полиионы имеют положительный заряд (рис. 63в) и двигаются к катоду. При  $pH = IЭТ$  электрофоретическая активность молекул белка равна нулю (рис. 63б). Явление электрофореза используют для разделения смесей макромолекул, очистки белков от электролитов, определения изоэлектрической точки полиамфолитов.

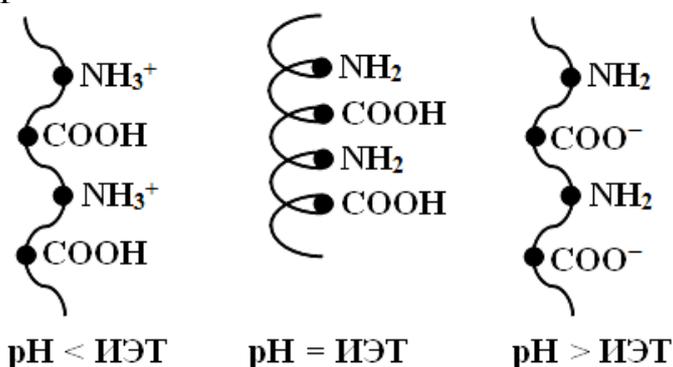


Рисунок 63. Схематическое изображение молекулы белка при разном pH.

В водных растворах белки и аминокислоты в зависимости от pH находятся в разных формах, что влияет на их свойства. Так в изоэлектрическом состоянии снижается растворимость и уменьшается вязкость белковых растворов. Это связано с изменениями формы молекул. При pH близком к IЭТ разноименно заряженные группы макромолекулы притягиваются друг к другу и молекула сворачивается в спираль, размер частицы уменьшается и вязкость раствора снижается. Если pH раствора выше или ниже IЭТ, то в растворе присутствуют заряженные полиионы, ионогенные группы которых отталкиваются друг от друга, и полимерная цепь распрямляется. Раствор, содержащий линейные молекулы ВМС обладает высокой вязкостью.

**Вязкость.** Вязкость растворов ВМС сложным образом зависит от строения, размера и формы молекул, температуры и концентрации раствора. Для растворов макромолекул наблюдаются аномально высокие значения вязкости, не подчиняющиеся закону Эйнштейна, и лишь при очень малых концентрациях (менее 0,05%) описываемые законами Пуазейля и Ньютона.

Основной причиной отклонения вязкости растворов ВМС от закономерностей поведения низкомолекулярных веществ является большой линейный размер и гибкость макромолекул, а также их способность образовывать ассоциаты. Для разбавленных растворов, в отсутствии межмолекулярного взаимодействия, для макромолекул палочковидной формы Штаудингер предложил уравнение, описывающее зависимость удельной вязкости раствора  $\eta_{уд}$  от концентрации и молекулярной массы полимера

$$\eta_{уд} = KMC,$$

где  $\eta_{уд}$  – удельная вязкость, представляющая собой возрастание вязкости, вызванное растворенным веществом и отнесенное к вязкости растворителя,  $K$  – коэффициент Штаудингера, зависящий от типа растворителя и строения полимера,  $M$  – молекулярная масса ВМС,  $C$  – концентрация раствора полимера.

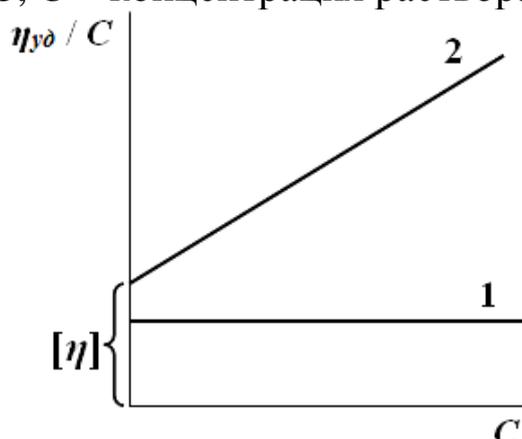


Рисунок 64. Зависимость приведенной вязкости раствора от концентрации. 1 – раствор, подчиняющийся уравнению Штаудингера, 2 – раствор полимера.

При исследовании реальных систем часто используют величину **приведенной вязкости**, которая представляет собой отношение  $\eta_{уд} / C$ . Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ВМС представлены на рис. 64. Экстраполяцией зависимости приведенной вязкости раствора полимера на ось ординат получают значение **характеристической вязкости**  $[\eta]$  высокомолекулярного вещества, которое используют для определения молекулярной массы ВМС вискозиметрическим методом.

$$[\eta] = kM^a$$

где  $k$  – коэффициент постоянный для растворов ВМС одного гомологического ряда в одном растворителе,  $a$  – эмпирическая константа, характеризующая форму молекулы. Если  $a = 1$ , то уравнение превращается в уравнение Штаудингера для линейной формы молекул, если  $a = 0$  – в уравнение Эйнштейна для сферических частиц.

Повышение температуры увеличивает интенсивность молекулярно-кинетического энергию движения макромолекул, что препятствует образованию ассоциатов и снижает вязкость растворов ВМС.

**Осмотическое давление.** Осмотическое давление растворов ВМС значительно выше, чем того требует закон Вант-Гоффа. Это связано с тем, что макромолекулы ВМС в силу большого размера и гибкости полимерной цепи ведут себя как несколько более коротких молекул. Кроме того, осмотическое давление растворов ВМС растет с увеличением концентрации быстрее, чем для низкомолекулярных веществ. Согласно Галлеру, это объясняется тем, что при повышении концентрации растет количество подвижных сегментов, на которые условно можно поделить гибкую полимерную цепь. На основании представлений Галлера предложена зависимость осмотического давления растворов ВМС от концентрации:

$$\pi = c_m RT + Bc^2,$$

где  $c_m$  – молярная концентрация раствора,  $c$  – массовая концентрация раствора,  $B$  – коэффициент, характеризующий отклонение от закона Вант-Гоффа.

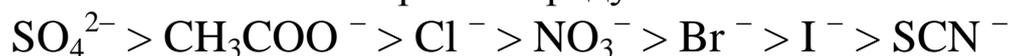
**Оптические свойства.** Поскольку размеры макромолекул сравнимы с размером коллоидных частиц, для растворов ВМС наблюдается светорассеяние, хотя и в меньшей степени, чем для типичных коллоидных систем. Рассеяние света обусловлено неоднородностью концентрированных растворов ВМС, связанной с ассоциацией макромолекул и флуктуциями показателя преломления.

### ***Устойчивость растворов ВМС***

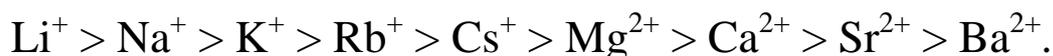
Для растворов ВМС в равновесном состоянии характерна агрегативная устойчивость, также как и для истинных раство-

ров. Количество перешедших в раствор макромолекул зависит, прежде всего, от растворимости ВМС в данном растворителе. Чем выше заряд полииона и степень его сольватации в полярном растворителе, тем выше растворимость полиэлектролита. Добавление к раствору ВМС электролитов приводит к снижению растворимости макромолекул и выделению их из раствора. Такое явление называют **высаливание**.

Механизм высаливания ВМС принципиально отличается от коагуляции коллоидных растворов тем, что требует гораздо большего количества электролита и не подчиняется правилу Шульце-Гарди. Кроме того, удаление электролита из раствора ВМС приводит к увеличению его растворимости. Основную роль при высаливании играет конкурентная сольватация ионов электролита и полиионов. Высаливающее действие соответствует положению иона в лиотропном ряду анионов:



или катионов:



Первые члены лиотропного ряда обладают более высокой степенью гидратации и повышенным высаливающим действием.

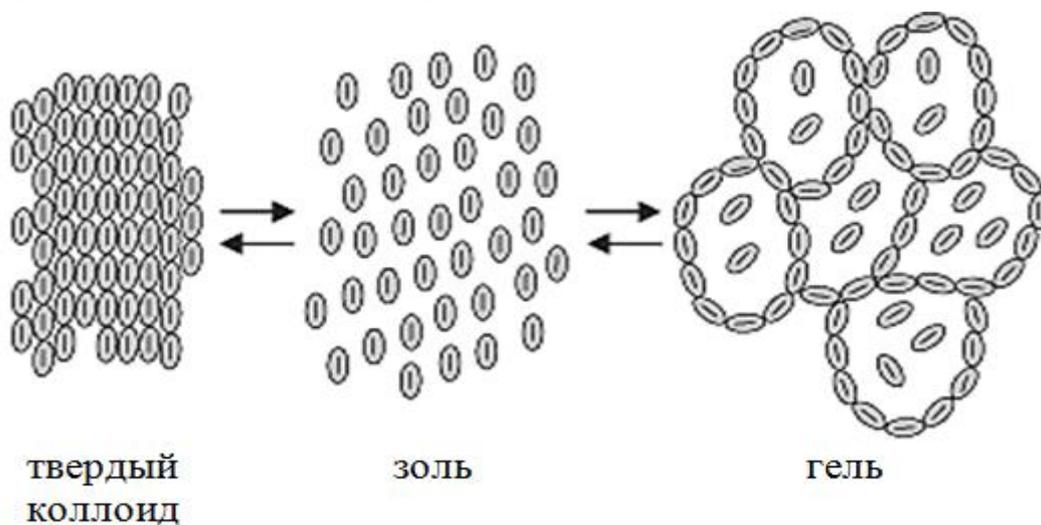
Явление высаливания используют при разделении белковых смесей на альбумины и глобулины. Добиться снижения растворимости белков можно сменой растворителя, например, добавлением спирта к водному раствору, а также снижением температуры.

В растворах ВМС при увеличении их концентрации, изменении pH, температуры, введении электролитов иногда наблюдается явление **коацервации**, которое заключается в образовании капель отдельной фазы сконцентрированных макромолекул. Последующее слияние этих капель может привести к разделению однородной жидкости на два слоя с четкой границей раздела между ними: раствор ВМС в растворителе и раствор растворителя в высокомолекулярном компоненте.

## 7.5 Гели и студни

Уменьшение агрегативной устойчивости коллоидных частиц при коагуляции, а также коацервация растворов ВМС при-

водят к слипанию частиц дисперсной фазы и формированию компактных агрегатов. Подобные агрегаты могут взаимодействовать между собой с образованием пространственной сетки связей, в полостях которой содержится дисперсионная среда. Этот процесс перехода коллоидной системы из свобододисперсного состояния в связанодисперсное называется **гелеобразованием**, а формирующиеся в результате системы – **гелями**. В случае растворов ВМС их концентрирование и усиление взаимодействия макромолекул приводит к формированию **студней**, а процесс их образования называют **студнеобразованием** или **застудеванием**. В образовавшихся структурных сетках гелей и студней, ячейки обычно заполнены растворителем (дисперсионной средой). На рис. 55 представлена схема, отражающая взаимные превращения в системе твердый коллоид – золь – гель.



*Рисунок 65. Схема взаимных превращений в системе твердый коллоид – золь – гель.*

Согласно классификации микрогетерогенных систем, предложенной П. А. Ребиндером, различают коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры.

**Коагуляционные структуры** формируются при возникновении дисперсионных или электростатических взаимодействий между частицами дисперсной фазы. В местах контакта между частицами может присутствовать прослойка дисперсионной среды. На процесс гелеобразования влияют концентрация, размер и форма частиц, а также температура и механическое воздействие. С увеличением числа частиц и уменьшением

их размера гелеобразование усиливается. Наличие в макромолекуле ВМС углов, концевых структур или выступающих частей у коллоидной частицы облегчают образование геля, т.к. в этих местах сольватные оболочки ослаблены и межчастичное взаимодействие (слипание) происходит более интенсивно. Увеличение температуры, сопровождающееся усилением броуновского движения, приводит к ослаблению вандерваальсовых взаимодействий и постепенному разрушению геля. Механическое воздействие, например, перемешивание, препятствует образованию геля.

Для коагуляционных структур характерны пластичность, эластичность, а также явление **тиксотропии** – способности геля самопроизвольно восстанавливать свою структуру после механического воздействия. Явление тиксотропии часто встречается в природе, например, поведение гелевой структуры глинистых болотных отложений. Чем сильнее перемешивается болотная грязь, тем меньше ее вязкость и предмет, попавший в болото, легче тонет. Явление тиксотропии используют в технологии силикатных материалов, пластических масс, пищевых продуктов.

Системам с коагуляционными структурами присуще явление **синерезиса** – самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением дисперсионной среды. Причина заключается в увеличении числа контактов частиц и молекул геля с образованием более структурированной системы, что приводит к уменьшению содержания дисперсионной среды в полостях геля. Синерезис вызывают те же факторы, что и коагуляцию: увеличение концентрации электролитов, изменение температуры, механическое воздействие и т.д. Примером может быть выделение водной фазы из сливочного масла при взбивании или из сметаны при хранении.

**Конденсационно-кристаллизационные структуры.** К этому типу принадлежат структуры, у которых связи между частицами образованы за счет химических связей. Конденсационные структуры формируются в результате химического взаимодействия частиц золя между собой, а кристаллизационные – при сращивании кристалликов новой фазы. Образующиеся системы не проявляют способность к тиксотропии, не обладают пла-

стичностью или эластичностью. Примером конденсационной структуры является гель кремневой кислоты, а кристаллизационной бетон, затвердевшие гипс или известь.

## 7.6 Почвенные коллоиды

Почву относят к сложным полидисперсным системам, для которых большое значение имеют вещества в коллоидном состоянии. Почвенные коллоиды представляют собой двухфазную систему: твердые коллоидные частицы размером от 1 до 100 нм (дисперсная фаза) и почвенный раствор (дисперсионная среда). Содержание высокодисперсных частиц в почвах достигает 30-40% от массы почв.

По составу почвенные коллоиды включают минеральные, органические и органоминеральные компоненты. На долю минеральных коллоидных частиц, представленных в основном глинистыми и кварцевыми минералами, приходится до 80-90% от всей массы коллоидов почвы. Органическая часть представлена продуктами гумификации: гуминовыми и фульвокислотами, их солями.

Устойчивое состояние коллоидов почв обусловлено наличием у частиц двойного электрического слоя и гидратной оболочки. Выделяют два основных вида почвенных коллоидов:

- **базоиды** – электроположительные коллоиды, состоящие преимущественно из оксидов алюминия и железа, и сохраняющие устойчивость в слабощелочной среде;
- **ацидоиды** – электроотрицательные коллоиды, представленные глинистыми минералами, кремниевой кислотой и гумусовыми веществами, которые устойчивы в кислой среде.

По отношению к воде различают **гидрофобные** (например, бентонитовые глины) и **гидрофильные** (например, гумусовые кислоты) коллоиды. Последние находятся в почве в осажденном состоянии в виде гелей. Пептизация гумусовых гелей в слабощелочной среде приводит к формированию коллоидных растворов с высокой поглотительной способностью, в 4-5 раз выше, чем у глин.

Добавление к почве электролитов ведет к коагуляции почвенных коллоидов и образованию почвенных структурных агре-

гатов. Гелеобразные органические почвенные компоненты при обезвоживании склеиваются с крупными минеральными частицами, образуя агрегаты, от присутствия которых зависит структура почв.

Почвенные коллоиды составляют основу почвенного поглощающего комплекса (ППК). К. К. Гедройц выделил пять основных видов поглотительной способности почв:

- **механическую** – фильтрующую способность задерживать твердые дисперсные частицы,
- **физическую** – способность удерживать компоненты, обусловленную межмолекулярными силами притяжения,
- **физико-химическую (обменную)** – способность почвы поглощать и обмениваться катионами с почвенным раствором,
- **химическую**, связанную с накоплением компонентов в результате протекания реакций осадкообразования или комплексообразования,
- **биологическую**, обусловленную поглощением почвенной биотой веществ из почвенного раствора.

Изменения в составе ППК сказываются на состоянии почвенных коллоидов. Например, насыщение ионами натрия приводит к гидратации и диспергированию системы, которое приводит к пептизации и образованию гидрозоля. Замещение же натрия на кальций при известковании способствует переходу золь в трехмерные гелевые структуры.

Понимание процессов, протекающих в почвенных коллоидных растворах, и умение ими управлять – важное условие целенаправленного регулирования качества и плодородия почвенного горизонта.

## **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ**

1. Поверхностные явления. Роль поверхности в биологических процессах. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.
2. Сорбционные явления. Виды сорбции. Адсорбция и влияние на нее различных факторов.
3. Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Теория мономолекулярной адсорбции.
4. Полимолекулярная адсорбция. Теория БЭТ.

5. Особенности сорбции электролитов. Ионный обмен. Иониты и их физико-химические характеристики.
6. Ионный обмен в природе. Применение ионного обмена в технике и сельском хозяйстве. Умягчение и обессоливание воды. Мелиорация почв.
7. Адсорбция на границе раздела газ-жидкость. Уравнение адсорбции Гиббса.
8. Поверхностно-активные вещества. Поверхностная активность.
9. Особенности адсорбции на поверхности раздела жидкость - твердое тело. Смачивание.
10. Какие системы называются дисперсными? Приведите классификацию дисперсных систем.
11. Охарактеризуйте молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.
12. Каковы особенности оптических свойств коллоидных систем?
13. В чём заключаются основные положения мицеллярной теории коллоидных растворов? Объясните строение мицеллы на примере коллоидного раствора иодида серебра, формирующегося в реакции иодида натрия и нитрата серебра при избытке последнего.
14. Дайте определение понятия «электрокинетический потенциал». Какие факторы на него влияют?
15. Дайте определение понятиям «электрофорез» и «электроосмос». Опишите строение мицеллы гидроксида железа (III) в растворе с избытком NaCl. К какому электроду в этом растворе будет двигаться гранула гидроксида железа (III) при электрофорезе?
16. В чём заключается кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных растворов? Что такое седиментация и коагуляция? Охарактеризуйте кинетическую и агрегативную устойчивость молекулярно-дисперсных и грубодисперсных систем.
17. Дайте определение понятия «коагуляция» и охарактеризуйте её виды (скрытая, медленная, быстрая). Назовите факторы, вызывающие коагуляцию коллоидных систем, и прокомментируйте их влияние на процесс. Что такое порог коагуляции?
18. Опишите, в чём заключается доннановское исключение электролита. Мембранные методы очистки коллоидных систем.
19. Общая характеристика ВМС. Образование растворов ВМС.
20. Свойства и устойчивость растворов ВМС.
21. Гели и студни. Почвенные коллоиды.