

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФГБОУ ВО КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(УНИВЕРСИТЕТ)

В.П. Юстратов

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.
КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.
РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Кемерово 2017

УДК 544(07)
ББК 24.6.я7
Ю 90

Рецензенты:

Е.В. Остапова, д-р техн. наук, профессор
Института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ;
М.А. Яковченко, канд. хим. наук, доцент,
зав. кафедрой «Природообустройство и химическая экология»
ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный
сельскохозяйственный институт»

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Кемеровского технологического института
пищевой промышленности (университета)*

Ю 90 Юстратов, В.П.

Фазовые равновесия. Коллоидно-дисперсные системы.
Растворы высокомолекулярных веществ: учебное пособие /
В.П. Юстратов; Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности (университет). – Кемерово,
2017. – 79 с.

ISBN 979-5-89289-144-7

Изложены физико-химические основы учения о фазовых
равновесиях, коллоидно-дисперсных системах и растворах высоко-
молекулярных соединений.

Учебное пособие предназначено для бакалавров технологи-
ческих направлений обучения.

УДК 544(07)
ББК 24.6.я7

ISBN 979-5-89289-144-7

*Охраняется законом об авторском праве,
не может быть использовано любым
незаконным способом
без письменного договора*

© КемТИПП, 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для бакалавров технологических направлений обучения, изучающих дисциплину «Химия». Оно включает в себя разделы, ранее традиционно излагаемые в дисциплине «Физическая и коллоидная химия». Учебников, учитывающих это изменение, в настоящее время практически нет. Поэтому имеется потребность в учебном пособии, способном восполнить указанный пробел в учебно-методической литературе.

Раздел 1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

В технологических процессах нередко встречаются системы, в которых вещества находятся в разных агрегатных состояниях. Рассмотрим закономерности, которым подчиняются такие системы в процессах перехода вещества из одного состояния в другое.

1. Основные понятия

Фазовые равновесия представляют собой гетерогенные равновесия в процессах перехода веществ из одной фазы в другую без изменения химического состава фаз.

Фаза – это часть системы с однородным химическим составом, одинаковыми термодинамическими и физическими свойствами, отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Фаза может представлять собой сплошную массу или состоять из многих частиц. Например, капли воды в воздухе обладают одинаковым составом и свойствами и составляют одну фазу.

Фаза может состоять из одного или нескольких химически индивидуальных веществ. Например, бензол в виде эмульсии в воде – *простая* фаза; смеси газов, спиртово-водные смеси, жидкие и твердые растворы – *смешанная* фаза.

Системы, состоящие из нескольких фаз, называются *гетерогенными*. Например, насыщенный раствор соли – трехфазная система (пар, жидкий раствор, кристаллы соли).

Между фазами гетерогенной системы может устанавливаться равновесие, которое называют *фазовым равновесием* (существуют термодинамически равновесные фазы).

Гетерогенная система может состоять из одного или нескольких компонентов.

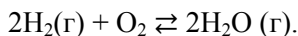
Компонент (составляющее вещество) – *это каждое содержащееся в системе химически индивидуальное вещество, которое может быть выделено из неё и может существовать в изолированном состоянии в течение длительного*

времени. Например, компонентами водного раствора Na_2SO_4 являются H_2O и Na_2SO_4 . Ионы Na^+ и SO_4^{2-} , имеющиеся в растворе, не могут считаться компонентами, так как они не существуют как отдельные вещества.

Для анализа фазовых равновесий имеет значение определение *числа независимых компонентов системы (К)*. **В качестве такого компонента принимают не любое присутствующее вещество, а только то, содержание которого не зависит от содержания других составных частей системы.**

Если между веществами, представляющими составные части системы нет химического взаимодействия, то число независимых компонентов равно числу составных частей. Например, для водного раствора KCl , NaCl и BaCl_2 число составных частей и число независимых компонентов равно четырем.

Если между составными частями системы имеет место химическое взаимодействие, то число независимых компонентов меньше числа составных частей. Например, происходит химическая реакция

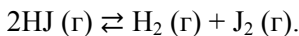


В состоянии химического равновесия между парциальными давлениями всех трех газов существует зависимость, выраженная уравнением:

$$K_p = \frac{P_{(\text{H}_2\text{O})}^2}{P_{(\text{H}_2)}^2 \cdot P_{(\text{O}_2)}}.$$

Задавая значения парциальных давлений двух газов, получаем значение парциального давления третьего газа. Они полностью характеризуют состав системы. *Эта зависимость позволяет сократить число компонентов до двух.*

Еще пример. В системе в начальный момент времени содержится только газообразный HJ (г). При повышении температуры происходит разложение HJ :



В условиях равновесия парциальные давления газов связаны уравнением:

$$K_p = \frac{P_{(\text{H}_2)} \cdot P_{(\text{J}_2)}}{P_{(\text{HJ})}^2}.$$

Поскольку в этой системе H_2 и J_2 образуются только при разложении HJ , появляется дополнительное соотношение между $P(H_2)$ и $P(J_2)$. Согласно уравнению реакции $P(H_2) = P(J_2)$. Таким образом, число веществ (составных частей) системы - три, уравнений характеризующих реакцию – 2. Число независимых компонентов системы

$$K = 3 - 1 - 1 = 1.$$

Данная система однокомпонентная.

Вывод:

Число независимых компонентов равно минимальному числу веществ (составных частей), необходимых для полного описания всех фаз системы.

Число независимых компонентов системы, в которой протекают химические реакции, определяют следующим путем: ***из числа веществ (составных частей) вычитают число уравнений, связывающих концентрации составляющих веществ в равновесной смеси.***

2. Правило фаз Гиббса

Правило фаз выражает количественную связь между числом фаз, сосуществующих в равновесной системе при определенных условиях, составом системы и числом независимых переменных (параметров), минимально необходимых для определения ее состояния. При этом под сосуществующими подразумеваются фазы, соприкасающиеся между собой и принимающие непосредственное участие в истинном равновесии.

В общем виде оно выглядит так:

$$f + c = k + n,$$

где f – число фаз; c – число степеней свободы. k – число независимых компонентов; n – число параметров, определяющих равновесие.

Равновесие в системах определяется рядом переменных (параметров): температура, давление, электрические, магнитные и гравитационные поля. Но обычно состояние химических систем изменяется лишь при изменении температуры T и давления

Р. Поэтому можно считать, что $n = 2$ (если $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$, $n=1$) и тогда правило фаз принимает вид:

$$c = k - f + 2.$$

С его помощью можно определить число степеней свободы, или инвариантность, системы. Величина c соответствует числу независимых переменных, определяющих состояние системы, которые могут быть изменены произвольно (в известных пределах) без нарушения вида и числа фаз в системе.

Величина c не имеет отрицательных значений. Системы могут быть инвариантные или неинвариантные ($c = 0$), моновариантные ($c = 1$), дивариантные ($c = 2$).

Из уравнения правила фаз следует:

1. Чем больше независимых компонентов содержит система (при данном числе фаз), тем больше степень её свободы.

2. Чем больше число фаз находится в равновесии (при данном числе компонентов), тем меньше степеней свободы имеет система.

Правило фаз предложено В. Гиббсом в 1876 г. В настоящее время оно является руководящим принципом, лежащим в основе классификации и изучения гетерогенных систем. Оно имеет большое значение как критерий равновесного состояния систем и помогает в решении ряда производственных задач, связанных с процессами в химических многофазных системах.

Правило фаз применимо к описанию равновесных систем, в которых можно пренебречь поверхностными явлениями (размер фазы достаточно велик) и внутри их компонент может свободно переходить из одной фазы в другую (нет перегородок, мембран).

Пример. Система содержит насыщенный водный раствор глюкозы и сахарозы, кристаллы глюкозы и насыщенный водяной пар при постоянном давлении.

Рассчитаем число степеней свободы $k = 3$ (вода, глюкоза, сахароза); $f = 3$ (пар, раствор, кристаллы); $n = 1$ ($P = \text{const}$). Тогда:

$$c = 3 - 3 + 1 = 1.$$

Системы принято классифицировать по числу компонентов (одно-, двухкомпонентные и т.д.), по числу фаз (одно-, двухфазные и т.д.) и числу степеней свободы (инвариантные, моно-, дивариантные и т.д.).

3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Однокомпонентная система представляет собой индивидуальное вещество, которое может присутствовать одновременно в разных фазах. Если $k = 1$, а параметры P и T – переменные: $c = 3 - f$. Проанализируем это выражение. Минимальное значение $c = 0$ (когда ничего нельзя менять), тогда $f_{\max} = 3$. Вещество может находиться в трех сосуществующих фазах. $f_{\min} = 1$. Тогда $c_{\max} = 2$, могут изменяться два параметра: температура и давление (понятие концентрация для однокомпонентной системы лишено смысла).

Однокомпонентные системы удобно рассматривать на примере воды. Она существует в виде трех фаз: лёд, жидкая вода и пар.

Возможные фазовые переходы между ними показаны на рис. 1.

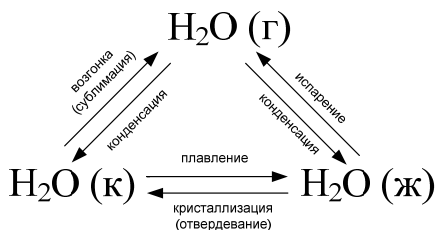


Рис. 1. Фазовые переходы воды

Влияние разных параметров на состояние фазового равновесия выражается графически с помощью *диаграмм состояния* или фазовых диаграмм. Они базируются на применении правила фаз. Анализ диаграмм состояния позволяет определить число фаз в системе, границы их существования, характер взаимодействия компонентов. С особенностями таких диаграмм можно ознакомиться на примере диаграммы состояния воды.

3.1. Диаграмма состояния воды

Эта диаграмма изображена (в произвольном масштабе) на рис. 2. На координатных осях отложены переменные параметры – температура и давление, при которых устойчива данная фаза.

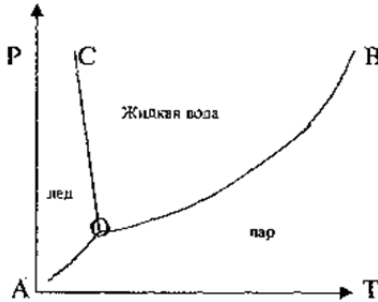


Рис. 2. Диаграмма состояния воды

Например, любая точка (*т. н. фигуративная точка*), которая лежит в области, ограниченной линиями ОС и ОВ, соответствует жидкому состоянию воды.

Кривые на диаграмме состояния отвечают тем условиям, при которых две фазы находятся в равновесии. Так, при температурах и давлениях, отвечающих точкам на линии ОВ, в равновесии находятся жидкая вода и пар. Линия ОВ называется *кривой испарения*. Она выражает зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры. Например, при температуре 100 °С давление насыщенного пара равно 1 атм. – это и есть точка кипения воды при атмосферном давлении, равном 1 атм.

Любая точка на линии АО отвечает условиям, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар. Эта линия показывает, как изменяется давление пара над льдом при повышении температуры. Она называется *кривой возгонки* или *сублимации*.

Наконец, линия ОС, называемая *кривой плавления*, показывает, как изменение давления влияет на температуру плавления льда. Из графика видно, что с увеличением давления тем-

пература плавления несколько уменьшается. Причины этого, достаточно редкого, но характерного для воды явления мы рассмотрим ниже.

Точка О на диаграмме называется *тройной* точкой. В этой точке лед, вода и пар находятся в состоянии равновесия. Этой точке отвечают температура 273,16 К и давление водяных паров $6,03 \cdot 10^{-3}$ атм. (4,58 мм.рт.ст.). Только при указанных температуре и давлении все три фазы могут сосуществовать.

В соответствии с правилом фаз в любой области на диаграмме $C=3-1=2$. Это означает, что если взять любую точку, расположенную ниже линии ОВ, и изменять в определенных пределах давление (движение на диаграмме по вертикали) и температуру (перемещение по горизонтали), точка не выйдет за пределы области, т.е. число фаз не изменится. Для любой точки, расположенной на линии АО, ОВ и ОС, $f=2$, а $C=3-2=1$, т.е. в системе существует одна степень свободы. Такая система называется *моновариантной*. Это означает, что произвольно можно изменить только один параметр. Для того, чтобы число фаз не изменилось, т.е. чтобы точка оставалась на кривой, другой параметр должен быть изменен определенным образом. В точке О $f=3$, а $C=3-3=0$. Для того чтобы в равновесии оставались все три фазы, ни температуру, ни давление изменять нельзя. Такая система инвариантна.

3.2. Фазовые переходы в однокомпонентных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Кривые испарения, возгонки и плавления на диаграмме состояния воды отвечают процессам перехода вещества из одной фазы в другую в обратимых условиях. Математическое уравнение, которое описывает ход этих кривых, называется *уравнением Клаузиуса-Клапейрона*:

$$dP/dT = \Delta H_{ф.п.}/T_{ф.п.} \Delta V. \quad (1)$$

В этом уравнении $\Delta H_{ф.п.}$ – теплота фазового перехода (испарения, возгонки, плавления), $T_{ф.п.}$ – температура фазового перехода, ΔV – изменение объема 1 моль вещества в результате

фазового перехода, например, для испарения $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}$, для плавления $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$. Производная dP/dT характеризует изменение давления насыщенного пара с повышением температуры. Ход кривых АО и ОВ на рис. 2 показывает, что для процессов испарения и возгонки производная dP/dT положительна. Это же вытекает из уравнения (1), если учесть, что $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta H_{\text{возг}}$ - величины положительные (процессы эндотермические) и $\Delta V > 0$ (объем пара больше объема жидкой воды или льда).

Для процесса плавления (линия ОС) $dP/dT < 0$. Это связано с тем, что $\Delta V < 0$, т.е. объем 1 моль жидкой воды меньше объема 1 моль льда. Это уникальное свойство воды обусловлено тем, что лед благодаря сильным водородным связям имеет ажурную тетраэдрическую структуру, которая при плавлении разрушается. Это приводит к увеличению плотности и уменьшению мольного объема.

Для процессов испарения и возгонки можно сделать два допущения:

1. Поскольку объем пара значительно превосходит объем жидкости или льда, $\Delta V \approx V_{\text{п}}$.

2. Для области невысоких давлений к парам применимы законы идеальных газов, т.е. $V_{\text{п}} = RT/P$. Подставляя это выражение в уравнение (1), получим:

$$dP/dT = \Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P/R T^2_{\text{ф.п.}} \quad (2)$$

Тогда,

$$dP/P = (\Delta H/RT^2) dT. \quad (3)$$

Интегрируя это выражение, считая величину ΔH не зависящей от T , получим

$$\ln P = - \Delta H/RT + B,$$

или
$$P = Ae^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (4)$$

где B – постоянная интегрирования, A – константа (предэкспоненциальный множитель).

Таким образом, график зависимости $\ln P$ от $1/T$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен $-\Delta H/R$. Построив соответствующий график, можно определить теплоту фазового перехода $\Delta H_{\text{ф.п.}}$. Если уравне-

ние (3) интегрировать в пределах от T_1 до T_2 , можно получить другую форму этого же уравнения:

$$\ln P_2/P_1 = [\Delta H_{\text{ф.п.}}/R](1/T_1 - 1/T_2). \quad (5)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать теплоту фазового перехода, если известно давление насыщенного пара при двух температурах. В заключение напомним, что уравнения (2–5) справедливы только для процессов испарения и возгонки.

4. Двухкомпонентные системы

4.1. Равновесия жидкость-пар

4.1.1. Давление насыщенного пара над раствором

Предположим, что раствор состоит из летучих жидкостей А и В. В этом случае закон Рауля применим к парциальным давлениям обоих компонентов:

$$P_A = P_A^0 \cdot \chi_A;$$

$$P_B = P_B^0 \cdot \chi_B,$$

где P_A^0 и P_B^0 – давление насыщенного пара над чистыми жидкостями А и В; χ_A и χ_B – молярные доли компонентов в растворе; P_A и P_B – парциальные давления А и В над раствором.

Тогда общее давление пара:

$$P = P_A^0 \cdot \chi_A + P_B^0 \cdot \chi_B.$$

На рис. 3 представлен график зависимости P_A , P_B и общего давления пара от состава раствора. Закон Рауля строго применим только к идеальным растворам. *Идеальными растворами называются растворы, образование которых не сопровождается химическим взаимодействием между жидкостями А и В. Это означает, что силы взаимодействия между молекулами А-А и В-В равны силам взаимодействия между разнородными молекулами А-В. Признаками образования идеального раствора являются:*

а) отсутствие теплового эффекта, $\Delta H = 0$;

б) аддитивность объема, т.е. объем раствора равен сумме объемов взятых жидкостей А и В.

Идеальных растворов не бывает. Приближаются к идеальным растворы, образованные жидкостями, близкими по своей химической природе, например, бензол-толуол, H_2O - D_2O , гептан-гексан и т.д.

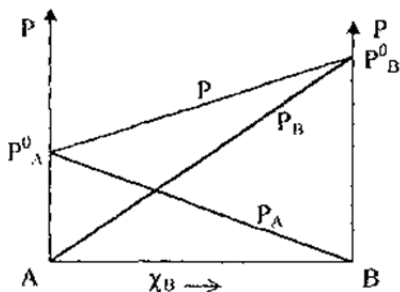


Рис. 3. Давление пара над раствором

Большинство реальных растворов образуются с отклонениями от закона Рауля. В этих случаях как парциальные давления компонентов, так и общее давление пара над раствором отличаются от вычисленных по закону Рауля. При этом могут быть как положительные так и отрицательные отклонения. Первые наблюдаются в тех случаях, когда силы взаимодействия между разнородными молекулами меньше, чем между одинаковыми. Образование таких растворов, как правило, сопровождается эндотермическим эффектом ($\Delta H > 0$) и увеличением объема ($\Delta V > 0$).

Причина отрицательных отклонений состоит в том, что силы взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между одинаковыми. При этом $\Delta H < 0$ и $\Delta V < 0$.

4.1.2. Состав раствора и состав пара. Закон Коновалова

Состав пара, как правило, отличается от состава раствора. Соотношение между составом жидкости и пара определяется первым законом Коновалова:

пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии обогащен тем компонентом, добавление которого к жидкости повышает общее давление над

ней (или понижает температуру кипения) при заданной постоянной температуре (или давлении).

Другими словами:

пар обогащен по сравнению с жидкостью более летучим компонентом.

Из двух жидкостей более летучей является та, которая имеет более низкую температуру кипения или, иными словами, та, над которой выше давление насыщенного пара. Так, если взять жидкую смесь воды и ацетона с равными концентрациями компонентов, то в парах будет содержаться больше ацетона, т.к. давление насыщенного пара над ацетоном больше, чем над водой. Различия между составом жидкости и составом пара будут тем большими, чем сильнее различается давление пара над чистыми жидкостями. Наоборот, если представить себе исключительный случай, когда смешаны две жидкости, имеющие одинаковое давление насыщенного пара, то в этом случае состав пара и состав раствора будут одинаковыми.

4.1.3. Диаграммы состояния

Правило фаз Гиббса для двухкомпонентной системы выглядит так

$C = 2 - f + n$. Если представить себе случай, когда переменными являются и давление и температура, то $C = 4 - f$. При наличии в системе одной фазы $C = 3$, т.е. состояние системы определяется тремя параметрами: давлением, температурой и концентрацией. Для построения диаграммы состояния такой системы необходимо было бы взять три координатные оси, тогда диаграмма была бы объемной. Для того чтобы диаграммы состояния были более простыми – плоскими, необходимо, чтобы число степеней свободы равнялось двум. Это будет в том случае, если один из параметров – температура или давление будет поддерживаться постоянным. Таким образом, можно построить два вида плоских диаграмм состояния: диаграмма «*давление пара – состав*» при постоянной температуре и диаграмма «*температура кипения – состав*» при постоянном давлении. Рассмотрим эти диаграммы для систем с небольшими

отклонениями от закона Рауля и для систем, в которых эти отклонения велики.

Системы с небольшими отклонениями от закона Рауля

На рис. 4 представлены три диаграммы. Линию 1 называют *линией жидкости*. На рис. 4а она выражает зависимость общего давления пара над раствором от его состава при постоянной температуре. Ниже линии 1 лежит *линия пара* 2. Она показывает состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью данного состава. Для данной системы более летучей является жидкость В ($P^0_B > P^0_A$). В соответствии с первым законом Коновалова, в этом случае пар по сравнению с жидкостью должен быть обогащен компонентом В. Действительно, по диаграмме (рис. 4а) видно, что молярная доля компонента В χ_B в жидкости (точка n_1) меньше, чем в паре (точка n_2).

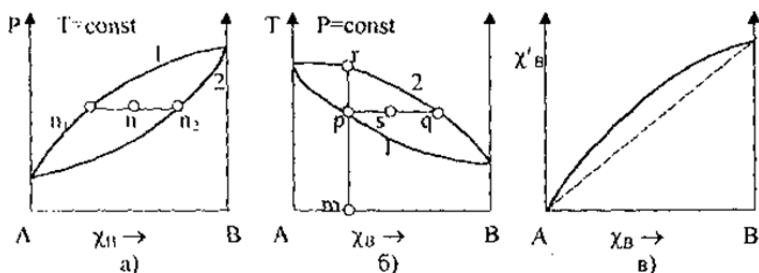


Рис. 4. Диаграммы жидкость-пар для систем с небольшими отклонениями от закона Рауля:
 а – давление пара – состав раствора при $T=\text{const}$;
 б – температура кипения – состав раствора при $P=\text{const}$;
 в – состав пара – состав раствора

На диаграмме имеются три области: выше линии 1 находится гомогенная система – жидкость, ниже линии 2 – гомогенная система – пар, *между линиями 1 и 2 - гетерогенная система, состоящая из жидкости и пара.*

Если задан общий состав системы (точка n), то по диаграмме можно определить отдельно состав жидкости и состав пара. Для этого необходимо через точку n провести горизонталь

до пересечения с линиями 1 и 2. Точка пересечения с линией жидкости n_1 укажет состав жидкости, а точка пересечения с линией пара n_2 – содержание компонента В в паре.

С помощью рассматриваемой диаграммы можно также найти относительные массы жидкой и паровой фаз. Это можно сделать с помощью *правила рычага*: **точка, отвечающая составу гетерогенной двойной системы n , располагается на прямой, соединяющей точки n_1 и n_2 , представляющие сосуществующие фазы. При этом отрезки, отсекаемые на прямой этой точкой, обратно пропорциональны массам равновесных фаз: $m_{ж}/m_{пара} = n n_2/n_1 n$.**

Применим правило фаз Гиббса к данной системе: в гомогенных системах (над линией жидкости и под линией пара) $C = 2 - 1 + 1 = 2$, т.е. в определенных пределах можно изменять произвольно и состав и давление - система будет оставаться гомогенной. В гетерогенной системе (между линиями 1 и 2) $C = 2 - 2 + 1 = 1$ – произвольно можно менять только один из параметров. На диаграмме есть две точки, отвечающие однокомпонентным системам – в них сходятся линии жидкости и пара. Для одной из них $\chi_B = 0$ (чистый компонент А) и $\chi_B = 1$ (чистый компонент В). В этих точках $C = 1 - 2 + 1 = 0$, т.е. системы являются инвариантными.

Диаграмма «температура кипения - состав раствора» для этой же системы изображена на рис. 4 б. Линия жидкости 1 показывает зависимость температуры начала кипения жидкости от ее состава. Линия пара 2, расположенная выше, указывает состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью данного состава. Область, расположенная под линией 1, отвечает гомогенной системе – жидкости, а область, находящаяся над линией пара, гомогенной системе – пару. Между линиями 1 и 2 находится гетерогенная система. По этой диаграмме можно еще раз проиллюстрировать первый закон Коновалова: *содержание компонента В, а он является более летучим (ниже температура кипения), в жидкости (точка р) меньше, чем в паре (точка q)*. Так же как на предыдущей диаграмме, можно определить состав и относительные массы равновесных фаз. Пользуясь этой диаграммой, можно также определить:

а) температуру, при которой закипит жидкость данного состава (точка m) – для этого необходимо восстановить перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения с линией 1. Точка p отвечает этой температуре;

б) состав первых пузырьков пара. Проводим горизонталь из точки p до пересечения с линией 2 – точка q указывает состав пара;

в) температуру, при которой закончится кипение, т.е. вся жидкость превратится в пар – продолжим вертикаль mp до пересечения с линией 2 – точка r – температура, при которой исчезает жидкость.

На рис. 4в дан график зависимости состава пара от состава жидкости. Пунктирная прямая соответствует случаю, когда состав пара и состав раствора одинаковы, а сплошная линия относится к данной системе. Из графика видно, содержание компонента В в паре (χ'_B) больше, чем его содержание в жидкости (χ_B).

Системы с большими отклонениями от закона Рауля

Если отклонения от закона Рауля велики, на графике «давление пара – состав раствора» появляется максимум (большие положительные отклонения) или минимум (большие отрицательные отклонения). К таким системам применим *второй закон Коновалова*:

максимуму на кривой «общее давление пара – состав раствора» отвечает минимум на кривой «температура кипения – состав раствора» и наоборот (рис. 5а и 5б). В этих экстремальных точках состав жидкости и состав равновесного с ней пара одинаковы. Растворы, соответствующие этим экстремальным точкам, называются АЗЕОТРОПНЫМИ или нераздельнокипящими.

Все, что было сказано о диаграммах систем с малыми отклонениями от закона Рауля, полностью относится к диаграммам, представленным на рис. 5. Единственное отличие последних состоит в наличии экстремальной точки С.

Применение правила фаз Гиббса показывает, что для любой точки, отвечающей гетерогенной системе, *кроме точки С*, число степеней свободы равно единице. Однако для точки С

существует математическое уравнение, связывающее концентрации веществ, а именно: $\chi_B = \chi_{B^*}$. Наличие этого уравнения понижает на единицу число независимых компонентов k . Таким образом, в точке C число степеней свободы равно нулю. Это означает, что состав растворов не меняется при кипении и температура кипения при заданном внешнем давлении остается постоянной, как у простых веществ.

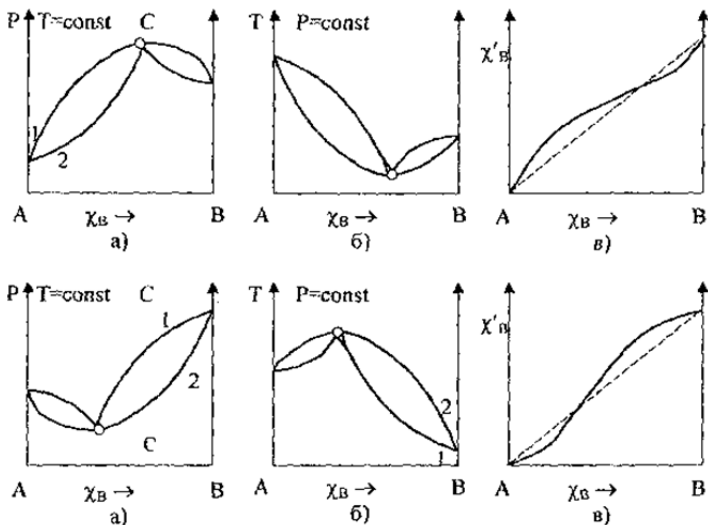


Рис. 5. Диаграммы жидкость-пар для систем с большими отклонениями от закона Рауля:
 а) давление пара-состав раствора; б) температура кипения – состав раствора; в) состав пара - состав раствора.

Необходимо отметить, что если внешнее давление изменить, то как температура кипения азеотропной смеси, так и ее состав станут другими.

4.1.4. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей

Перегонка жидких смесей

Перегонкой называется процесс разделения жидких смесей, основанный на различии в составах жидкостей и пара. Различают простую и фракционную перегонку. При простой перегонке смесь нагревают и отводят получающийся пар в холодильник, где он конденсируется (рис. 6).

Простую перегонку применяют, если один из компонентов смеси (растворенное вещество B) не летуч или очень мало летуч по сравнению с другим компонентом (растворителем A). Тогда конденсат в колбе-приемнике будет представлять собой чистую жидкость A, практически не содержащую примесей

Разделить простой перегонкой смесь, состоящую из двух летучих компонентов, невозможно: конденсат, образующийся из пара, хотя и обогащен более летучим веществом, тем не менее будет содержать оба компонента смеси.

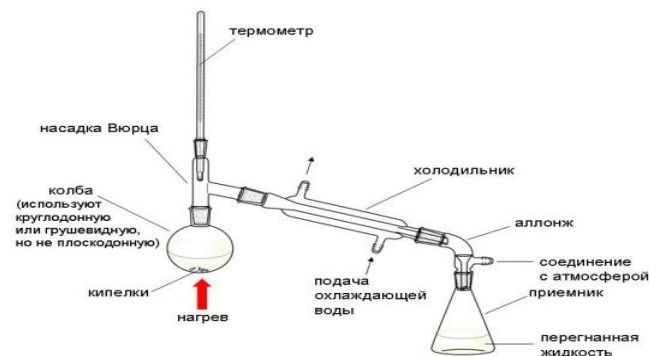


Рис. 6. Аппарат для простой перегонки

Для разделения летучей смеси следует применять фракционную перегонку.

Метод фракционной перегонки заключается в последовательном проведении нескольких операций, таких как:

1) нагревание исходной жидкой смеси до кипения для получения некоторого количества пара определенного состава, обогащенного в соответствии с законом Коновалова компонентом, который в данных условиях более летуч;

2) конденсация полученного пара, при этом доля более летучего компонента в конденсате окажется больше, чем в исходной смеси;

3) испарение конденсата для получения новой порции пара, еще более обогащенного легколетучим компонентом; и так далее, пока конденсат не будет представлять собой практически чистый легколетучий компонент смеси.

На практике разделение смесей таким способом проводят в аппаратах, обеспечивающих непрерывность процессов: испарение-конденсация. В промышленности эти аппараты называют *ректификационными колоннами*, а процесс непрерывной фракционной перегонки - *ректификацией* смесей.

Если компоненты летучей смеси не образуют азеотропа (диаграмма типа «рыбки») и ректификационная колонна имеет достаточное число тарелок, то перегонкой в таком аппарате **смесь удастся разделить на исходные чистые компоненты**: конденсат будет содержать практически чистый более летучий компонент, а жидкость в перегонной колбе окажется практически чистым менее летучим компонентом.

Например, смесь бензола и толуола любого состава разделяется на бензол (конденсат) и толуол (остаток в перегонной колбе). Это возможно, поскольку бензол и толуол при $P = 1$ атм не образуют азеотропной смеси.

Пример.

На рис. 7 изображена диаграмма кипения системы А-В, компоненты которой не образуют азеотропа. В таком случае смесь А и В любого состава в аппарате с дефлегматором можно разделить на вещество А (конденсат) и В (остаток в перегонной колбе).

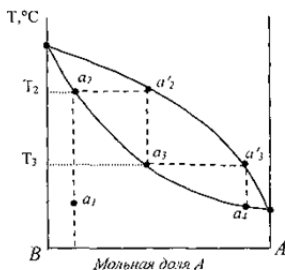


Рис. 7. Диаграмма кипения системы с более летучим компонентом А

Перегонка смесей, образующих азеотроп

Смесь, компоненты которой способны образовать азеотроп (диаграмма типа «птички»), нельзя разделить в перегонном аппарате на два исходных компонента (А и В). В результате фракционной перегонки таких смесей получается азеотроп и один из чистых компонентов – тот, содержание которого в исходной смеси больше, чем в азеотропной.

Предвидеть, какие продукты могут получиться в результате фракционной перегонки смеси определенного состава, позволяет анализ диаграммы кипения данной системы.

Подробнее процесс разделения смеси в аппарате с дефлегматором рассмотрим на следующем примере.

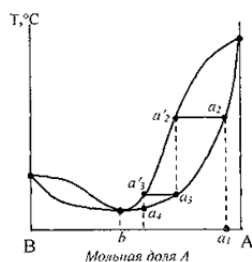


Рис. 8. Диаграмма кипения системы с низкикипящим азеотропом.

На рис. 8 изображена диаграмма кипения системы с азеотропом. Началу кипения смеси первоначального состава a_1

отвечает фигуративная точка a_2 , ей соответствует состав пара a'_2 . Этот пар конденсируется на первой тарелочке, образуя жидкость такого же состава (точка a_3). Равновесный с этой жидкостью пар состава a'_3 конденсируется на второй тарелке (точка a_4). В результате многократного повторения таких процессов состав конденсата все более приближается к составу азеотропа, но не переходит за него, так что на верхней тарелке кипит смесь азеотропного состава; термометр показывает температуру кипения азеотропа; в приемную колбу собирается конденсат, представляющий собой смесь А и В азеотропного состава. В перегонной колбе остается жидкость А.

4.2. Равновесия жидкость-жидкость

Растворимость жидкостей в жидкостях определяется их природой. До сих пор мы говорим о неограниченно смешивающихся жидкостях. Однако существуют бинарные системы как с ограниченной взаимной растворимостью, так и практически с полной нерастворимостью.

4.2.1. Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей наблюдается в системах со значительными отклонениями от идеальности.

На рис. 9 изображена диаграмма состояния системы, состоящей из двух ограниченно растворимых жидкостей: воды и анилина $C_6H_5NH_2$. По оси абсцисс отложена массовая доля анилина, а по оси ординат – температура. Кривая $mKп$ называется *кривой расслоения*. Любая точка в области, ограниченной этой кривой и осью абсцисс (на рис. 9 эта область заштрихована), отвечает двухслойной системе. Область, которая лежит вне кривой расслоения, относится к гомогенной (однослойной) системе. Поместим в цилиндр с пробкой некоторое количество воды при температуре, отвечающей на рис. 9 горизонтали mn . Состояние взятой системы характеризуется точкой пересечения mn с осью

ординат. Введем в воду такое количество анилина, чтобы массовая доля анилина была меньше (левее) m .

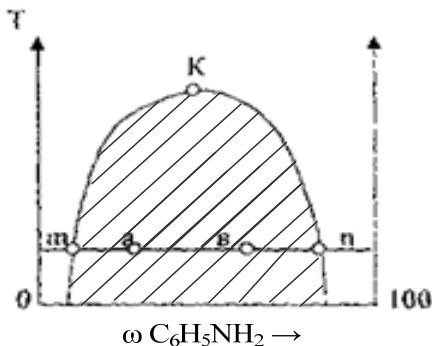


Рис. 9. Диаграмма состояния расслаивающихся жидкостей

Анилин полностью растворится, в цилиндре будет однородный раствор. Продолжим добавление анилина при постоянной температуре до тех пор, пока его массовая доля не достигнет величины m . Система еще будет оставаться однородной, но это уже будет насыщенный раствор анилина в воде. Прибавим в насыщенный раствор анилин в количестве, соответствующем точке a . В цилиндре образуются два слоя.

Будем сильно встряхивать цилиндр до тех пор, пока жидкие слои не достигнут состояния равновесия, т.е. их состав не станет постоянным. Если провести анализ, то окажется, что каждый из слоев содержит оба компонента, но в то время как верхний слой состоит в основном из воды и содержит анилин лишь в небольшом количестве (3,1 % по массе, если опыт проводится при температуре 20 °С), нижний слой, наоборот, состоит в основном из анилина и содержит лишь 5 % воды (при этой же температуре). Внесем в цилиндр еще некоторое количество анилина так, чтобы его массовая доля отвечала точке b . После установления равновесия анализ покажет, что состав равновесных слоев не изменился. Прибавление анилина привело к увеличению объема нижнего слоя. Сколько ни прибавлять любого из компонентов (в заштрихованной области), состав каждого из равновесных слоев при постоянной температуре останется постоянным. Полу-

ченные растворы, состав которых соответствует точкам m и n , называются *сопряженными*. Добавив далее анилин в таком количестве, чтобы его массовая доля достигла точки n , мы обнаружим, что в цилиндре система стала гомогенной – мы получили насыщенный раствор воды в анилине. При дальнейшем прибавлении анилина мы будем иметь ненасыщенный раствор воды в анилине.

Итак, для того чтобы найти по графику состав сопряженных слоев, необходимо провести горизонталь до ее пересечения с кривой расслоения.

Относительные количества сопряженных слоев можно определить по *правилу рычага*. Так, для системы, общий состав которой характеризуется точкой a :

$$m_m / m_n = an / ma.$$

Если проводить аналогичные опыты при более высокой температуре, то мы обнаружим, что длина отрезка горизонтали, лежащего в области расслоения, будет уменьшаться. Это связано с тем, что с повышением температуры взаимная растворимость воды и анилина увеличивается. Наконец, если температуру повысить до точки K , то независимо от соотношения количеств воды и анилина раствор будет оставаться гомогенным. Точка K называется *верхней критической температурой растворения*. Выше этой температуры вода и анилин смешиваются в любых соотношениях.

В некоторых системах, например, в системе вода – диэтиламин, взаимная растворимость увеличивается при понижении температуры, причем при некоторой температуре достигается полная растворимость. На диаграмме состояния такой системы имеется *нижняя критическая температура растворения*.

Существуют, наконец, и такие системы, которые обладают и верхней и нижней критическими температурами растворения. Примером может служить система вода - никотин.

4.2.2. Системы из взаимно нерастворимых жидкостей

Существуют жидкие системы, компоненты которых практически полностью нерастворимы друг в друге, например, вода – керосин, вода – ртуть и др. В таких системах парциальное дав-

ление пара каждой из них остается равным давлению ее пара в чистом состоянии, независимо от присутствия и количества другой жидкости. Общее давление пара над смесью двух взаимно нерастворимых жидкостей равно сумме давлений пара над чистыми жидкостями. Температура кипения таких смесей постоянна и не зависит от относительного количества жидких фаз.

Существенно, что **температура кипения смеси всегда ниже температур кипения каждого из чистых компонентов**. Это свойство взаимно нерастворимых жидкостей используется для перегонки некоторых веществ.

Многие органические вещества не выдерживают нагревания до температуры кипения, разлагаясь при более низкой температуре. Для понижения их температуры кипения перегонку вещества осуществляют совместно с жидкостью, в которой оно нерастворимо. Обычно для этой цели осуществляют **перегонку с водяным паром**.

4.3. Равновесия твердое вещество - жидкость

Равновесия в системах твердое вещество - жидкость встречаются при изучении различных металлических сплавов, силикатов, водных растворов солей, систем, состоящих из органических соединений, и т.д.

Особое значение имеют исследования зависимости температур начала и конца кристаллизации твердых веществ от состава системы. Графики, выражающие эту зависимость, называются **диаграммами плавкости (фазовыми диаграммами)**. По таким диаграммам можно судить о наличии тех или иных фаз, их числе, температуре кристаллизации смеси определенного состава и т.д. Эти диаграммы могут иметь довольно сложный вид.

4.3.1. Смеси, образующие простую эвтектику

Диаграммы такого типа встречаются при изучении равновесий в системах: олово-свинец, цинк-кадмий, бензол-нафталин, хлорид натрия-вода и др. В таких системах компоненты неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и совер-

шенно не растворяются в твердом состоянии. Диаграмма такого типа изображена на рис. 10.

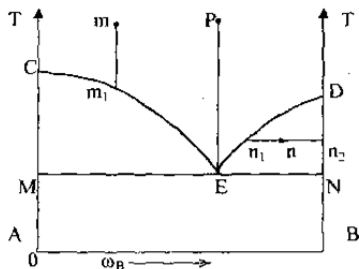


Рис. 10. Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой

По оси абсцисс отложена массовая доля одного из компонентов В, по оси ординат – температура. Поскольку вещества находятся в конденсированном состоянии, давление на фазовые равновесия практически не влияет. Область на диаграмме, расположенная выше кривой СЕД, отвечает гомогенной жидкой системе. Точки С и Д – это температуры кристаллизации (или плавления) чистых компонентов А и В. Если к чистому компоненту А прибавить некоторое количество компонента В, то температура начала кристаллизации понизится – мы знаем, что растворы начинают замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Линия СЕ называется *линией ликвидуса* (или линией жидкости). Точно так же, если взять чистый компонент В и прибавлять к нему компонент А, температура начала кристаллизации будет понижаться (кривая ДЕ). Точка пересечения кривых ликвидуса Е называется *эвтектической точкой*, а соответствующая смесь – *эвтектической смесью* или просто *эвтектикой* (слово эвтектика происходит от греческого «легкоплавкий»).

Таким образом, *эвтектика представляет собой смесь веществ, имеющую минимальную температуру замерзания.*

Возьмем жидкий раствор, отвечающей на диаграмме точке m , и будем охлаждать. При температуре, соответствующей точке m_1 , появятся кристаллы чистого вещества А (а не смеси, как некоторые думают). При дальнейшем охлаждении кристаллизация

вещества А продолжается и одновременно с понижением температуры жидкость обедняется компонентом А (точка m_1 перемещается по линии ликвидуса). В эвтектической точке происходит образование мелкокристаллической смеси А и В - эвтектики, которая состоит из двух кристаллических фаз. В точке Е, таким образом, мы будем иметь избыток кристаллов А и эвтектику.

Точно так же, если взять раствор (или расплав), в котором содержание В больше, чем в эвтектической смеси, то при охлаждении до некоторой температуры начнется кристаллизация чистого компонента В, жидкость будет обедняться этим компонентом и в точке Е мы получим эвтектическую смесь и избыток компонента В.

Линия MN на диаграмме называется *линией солидуса*, т.е. твердого тела. Ниже этой линии существуют только твердые фазы.

Теперь возьмем на диаграмме точку n. Эта точка соответствует гетерогенной системе, состоящей из твердой и жидкой фаз. Для того чтобы определить состав фаз, проведем через точку n горизонталь. Точка пересечения с линией ликвидуса n_1 покажет состав жидкой фазы. В точке n_2 горизонталь пересекается с осью ординат, отвечающей $\omega_B=100\%$, следовательно, твердая фаза представляет собой чистый компонент В. Относительные количества твердой и жидкой фаз можно найти по правилу рычага:

$$m_{\text{ж}} / m_{\text{тв}} = n n_2 / n_1 n.$$

В соответствии с правилом фаз Гиббса определим число степеней свободы для различных точек на диаграмме.

Точки «С» и «Д». $k = 1$ (чистые компоненты); $f = 2$ (процесс кристаллизации, твердая и жидкая фазы находятся в равновесии); $p = 1$ (давление постоянно); $C = 1 - 2 + 1 = 0$. Системы инвариантны.

Точка «т». $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Можно в определенных пределах вводить любой из двух компонентов и изменять температуру - система будет оставаться гомогенной.

Точка «п». $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Это означает, что без изменения вида и числа фаз можно менять только один параметр – либо температуру, либо состав смеси.

Точка «Е». В этой точке находятся кристаллы двух веществ и последние капли жидкости, т.е. $f = 3$. $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Точка «Е» характеризуется строго определенным составом и определенной температурой.

4.3.2. Построение диаграмм плавкости

Диаграммы состояния систем твердое тело – жидкость строят на основании результатов *термического анализа*. Сущность метода состоит в следующем. Берут вещество или смесь веществ и нагревают выше температуры плавления - получается однородная система. В жидкость погружают высокотемпературный термометр (или термопару), нагревание прекращают, и через определенные промежутки времени фиксируют температуру. Строят график изменения температуры со временем, называемый *кривой охлаждения*.

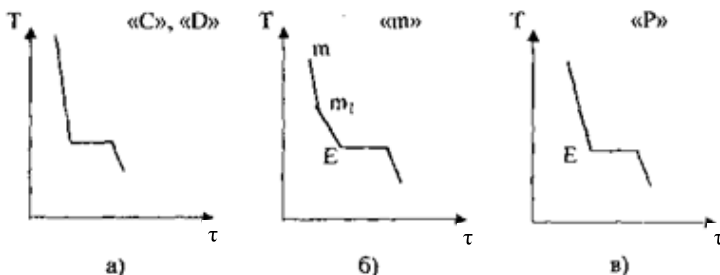


Рис. 11. Кривые охлаждения

Кривые охлаждения для различных систем приведены на рис. 11. На кривых охлаждения чистых веществ А и В (рис. 11а.) наклонный участок соответствует охлаждению жидкой фазы. Кристаллизация чистого вещества происходит при постоянной температуре (горизонтальный участок), затем происходит охлаждение твердой фазы. Построив кривые охлаждения чистых веществ, мы можем найти на графике точки «С» и «Д».

Если взять жидкую смесь, соответствующую точке «m» (рис. 11б.), и охлаждать ее, то при определенной температуре на кривой получится перегиб – в этот момент начинается кристал-

лизация компонента А. При кристаллизации всегда выделяется теплота, поэтому с этого момента (точка m_1) охлаждение становится более медленным. Горизонтальный участок отвечает процессу затвердевания эвтектической смеси, которое происходит при постоянной температуре. Далее происходит охлаждение полученной твердой фазы. Эта кривая позволяет нанести на график точки « m_1 » и «Е». Приготовив ряд смесей различного состава и построив соответствующие кривые охлаждения, можно получить ряд точек, подобных « m_1 ». Если их перенести на график и соединить кривой, получится линия ликвидуса. Горизонтальный участок на всех кривых, естественно, получится при одной и той же температуре, отвечающей кристаллизации эвтектики.

Если расплавить смесь, по составу отвечающую эвтектической (точка «Р» на рис. 10), и охладить ее, то кривая охлаждения (рис. 11в) будет подобна кривым, полученным для чистых веществ, т.к. в данном случае будут одновременно кристаллизоваться оба компонента.

В заключение отметим, что системы, компоненты которых образуют устойчивые химические соединения, имеют более сложный вид, и мы на их рассмотрении останавливаться не будем.

5. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

Если в двухслойную систему, состоящую из двух практически нерастворимых жидкостей, ввести небольшое количество какого-либо третьего вещества, то через некоторое время оно может распределиться в обоих слоях. Например, если в систему вода-сероуглерод (практически нерастворимые друг в друге жидкости) ввести йод и смесь тщательно перемешать, то йод можно обнаружить и в водном, и в сероуглеродном слоях. Однако концентрация йода в сероуглероде будет значительно выше, чем в воде. При введении в систему дополнительного количества йода изменяется его концентрация в каждом слое, отношение концентраций при данной температуре сохраняется по-

стоянным. Это отношение также не изменится, если прибавить к полученной трехкомпонентной системе воду или сероуглерод.

Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями описывается соотношением

$$c_1 / c_2 = K,$$

где c_1 , c_2 – концентрация растворенного вещества в первом и во втором растворителях соответственно; K – коэффициент распределения.

Это соотношение справедливо только для молекулярных растворов не очень высоких концентраций.

Для системы, в которой растворенное вещество в одном из растворителей находится в диссоциированном или ассоциированном состоянии, применим закон распределения Нернста-Шилова:

$$c_1^n / c_2 = K,$$

где n – постоянная, учитывающая диссоциацию (ассоциацию) растворенного вещества в одном из растворителей.

На различной растворимости одного и того же вещества в несмешивающихся жидкостях основан метод его извлечения из разбавленного раствора. По этому методу к разбавленному исходному раствору добавляют другой растворитель, не смешивающийся с растворителем исходного раствора, но хорошо растворяющий извлекаемое вещество. При этом гидратная оболочка молекул растворенного вещества разрушается. Молекулы воды в гидратной оболочке замещаются молекулами органического растворителя, в результате чего образуются сольваты молекул растворенного вещества, которые легко переходят в органический растворитель и концентрируются в нем. Этот процесс называется **экстракцией**. Хорошо экстрагируются молекулы тех веществ, сольваты которых в фазе органического растворителя являются более прочными, чем гидраты этих молекул в воде.

Экстракцию из растворов применяют для разделения близкокипящих жидкостей, жидкостей с относительно малой летучестью паров и высокой температурой кипения, веществ, разлагающихся при нагревании, т. е. в тех случаях, когда разделение перегонкой малоэффективно или вообще невозможно.

Например, очень трудно и неэкономично выделять перегонкой уксусную кислоту из разбавленных водных растворов и для ее выделения применяют экстракцию. Для этого к водному раствору уксусной кислоты прибавляют небольшое количество этилацетата, который в воде растворяется ограниченно, но очень хорошо растворяет уксусную кислоту. После перемешивания и отстаивания смесь разделяется на два слоя, один из которых состоит из воды с очень небольшим содержанием уксусной кислоты, другой представляет собой концентрированный раствор уксусной кислоты в этилацетате.

Бензойную кислоту из водных растворов также выгоднее экстрагировать бензолом. При этом концентрацию бензойной кислоты в бензоле можно повысить в 10 раз, а затем бензол отогнать.

Пенициллин и ряд других антибиотиков нельзя концентрировать выпариванием из разбавленных растворов, так как эти соединения при нагревании разрушаются. Для получения концентрированных растворов антибиотиков проводят экстракцию бутил- или этилацетатом.

Экстракцию широко используют для выделения из водных растворов соединений таких металлов, как уран, торий, цирконий, гафний, тантал, ниобий, галлий.

**Закончив изучение раздела «Фазовые равновесия»,
вы должны знать ответы на следующие вопросы:**

1. Основные понятия. Фаза, фазовое равновесие, компонент (составное вещество), независимый компонент, степень свободы.
2. Правило фаз Гиббса, его анализ.
3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграмма состояния воды.
4. Фазовые переходы в однокомпонентных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.
5. Двухкомпонентные системы. Равновесия жидкость – пар. Давление пара над раствором двух летучих жидкостей. Закон Рауля. Идеальные растворы.

6. Диаграммы состояния. Системы с небольшими отклонениями от закона Рауля. I закон Коновалова. Правило рычага.
7. Диаграммы состояния. Системы с большими отклонениями от закона Рауля. II закон Коновалова. Азеотропные растворы.
8. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей. Простая перегонка. Фракционная перегонка.
9. Перегонка смесей, образующих азеотроп.
10. Равновесия жидкость – жидкость. Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Диаграмма состояния.
11. Системы из взаимно нерастворимых жидкостей. Понятие перегонки с водяным паром.
12. Равновесия твердое вещество – жидкость. Диаграмма плавкости. Смеси, образующие простую эвтектику. Термический анализ, кривые охлаждения.
13. Построение диаграммы плавкости.
14. Распределение растворенного вещества между двумя не смешивающимися жидкостями. Коэффициент распределения. Понятие об экстракции.

Должны уметь:

1. Применять правило фаз Гиббса для анализа всех перечисленных выше диаграмм состояния (фазовых диаграмм).
2. Производить простые расчеты с использованием уравнения Клаузиуса – Клапейрона.
3. Применять правило рычага для расчета соотношения молей равновесных фаз (количества молей в паровой фазе и жидкости).
4. Применять правило рычага для расчета соотношения молей равновесных фаз (количества молей в паровой фазе и жидкости).
5. Рассчитывать эффективность процесса экстракции.

Раздел 2. КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Общая характеристика. Удельная поверхность. Поверхностное натяжение

Коллоидно-дисперсные системы (золи¹) по степени дисперсности D (величина обратная поперечному размеру частиц) занимают промежуточное положение между молекулярно-дисперсными системами (истинными растворами) и грубодисперсными системами.

Размер коллоидных частиц лежит в пределах 10^{-7} – 10^{-5} см (1–100 нм).

Коллоидные системы принципиально отличаются от истинных растворов. Истинные растворы – гомогенны, коллоидные системы – гетерогенны. Грубодисперсные системы тоже гетерогенны. Однако уровень дисперсности у них разный. Размер частиц грубодисперсных систем превышает 10^{-5} см.

В зависимости от размера частиц изменяется удельная поверхность $S_{уд}$ и свойства систем (рис. 1).

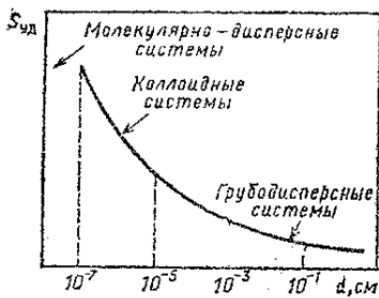


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности системы от размера частиц: d – поперечный размер частицы

Удельная поверхность $S_{уд}$ – это общая площадь поверхности частиц, приходящая на единицу объема или на единицу массы дисперсной фазы:

¹ Золь – коллоидный раствор с жидкой или газообразной дисперсионной средой

$$S_{уд} = \frac{S}{V} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S}{m}.$$

Для сферической частицы радиусом r

$$S = 4\pi r^2; \quad V = (4/3)\pi r^3, \quad S_{уд} = \frac{4\pi r^2}{(4/3)\pi r^3} = \frac{3}{r} \quad r = 6D.$$

Чем меньше поперечный размер частицы, тем больше удельная поверхность.

Так, например удельная поверхность 1 см^3 вещества $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{см}^3$. При диспергировании его до длины ребра кубика 10^{-5} см , $S_{уд}$ составляет $60 \text{ м}^2/\text{см}^3$, а при длине ребра 10^{-7} см – $6000 \text{ м}^2/\text{см}^3$.

При такой большой удельной поверхности значительная доля всех молекул (атомов) вещества дисперсной фазы (ДФ) находится на поверхности раздела фаз. Эти молекулы обладают избыточной потенциальной энергией.

Рассмотрим систему, состоящую из жидкости и газа (рис. 2). Частицы ДФ и дисперсионной среды (ДС) относятся к разным фазам, внутри которых силы межмолекулярного притяжения различны.

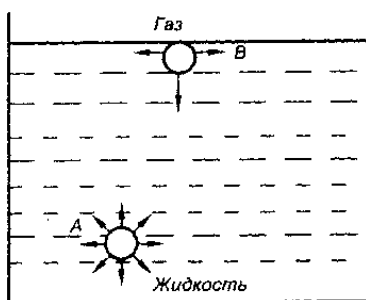


Рис. 2. Схема возникновения поверхностной энергии

На рис. 2 показано, что вокруг молекулы А, находящейся внутри фазы, силы межмолекулярного притяжения взаимно уравновешены. Для молекулы В находящейся на поверхности, межмолекулярные силы со стороны газовой фазы не уравновешены. Поэтому молекула поверхностного слоя может совершать

работу – притянуть частицу (молекулу, атом или ион) из газовой фазы и образовать межмолекулярную связь.

Способность поверхности совершать такую работу называется *свободной поверхностной энергией*. Свободную поверхностную энергию, возникающую при образовании поверхности с определенной площадью, обозначают символом ΔG_s . Свободная поверхностная энергия единицы площади поверхности называется *удельной свободной энергией* или *поверхностным натяжением* (σ)

$$\sigma = \frac{\Delta G_s}{\Delta s}, \quad (1)$$

где ΔG_s – свободная поверхностная энергия; Δs – площадь образующейся поверхности.

Силами межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе можно пренебречь. Поэтому, если одна из взаимодействующих фаз является твердой или жидкой, а другая фаза – газом, то величина σ характеризует интенсивность межмолекулярных взаимодействий в твердой или жидкой фазе.

Как и поверхностная энергия фазы, поверхностное натяжение может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Поверхностное натяжение положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы. Согласно принципу минимума свободной энергии, любая фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию; поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ($\sigma > 0$) фаза стремится уменьшить свою поверхность. В случае если $\sigma < 0$, поверхностная энергия фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности. На величину σ влияют различные факторы: химическая природа веществ, температура, наличие примесей, заряд поверхности.

Итак, поверхностное натяжение представляет собой удельную свободную поверхностную энергию при постоянной температуре, давлении, величине заряда поверхности и числа молей адсорбированного вещества.

Стремление конденсированной фазы самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию может быть результатом либо уменьшения площади поверхности фазы (именно поэтому капля жидкости в невесомости принимает форму сферы), либо уменьшения поверхностного натяжения при появлении на поверхности раздела фаз новых частиц – молекул газа либо растворенного вещества. Процесс самопроизвольного изменения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз называется *адсорбцией*. *Адсорбентом* называется вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации другого вещества – *адсорбата*.

В заключении отметим, что к коллоидным относятся и системы, размер частиц которых хотя бы в одном из трех измерений лежит в пределах 10^{-7} – 10^{-5} см (пленки, нити и др.).

2. Классификация коллоидно-дисперсных систем

Наиболее распространена классификация, основанная на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Например:

ДФ/ДС, т/ж, ж/ж, т/т и т.д.

По характеру межфазного (поверхностного) взаимодействия дисперсной фазы со средой коллоидные системы подразделяют *на необратимые или лиофобные и обратимые лиофильные*. Эта классификация применима только для систем с жидкой дисперсионной средой. Леофобные вещества не набухают, а их поверхность не смачивается данной жидкостью. Леофильные хорошо смачиваются или набухают. В обоих случаях взаимодействие дисперсной фазы и среды приводит к образованию микроструктурных единиц, называемых *мицеллами*.

3. Лиофобные коллоидные растворы

3.1. Методы получения коллоидных систем

По размеру частиц золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. Поэтому получать коллоидные системы можно двумя различными способами:

1) дроблением крупных частиц грубодисперсных систем (диспергирование) до коллоидной дисперсности;

2) соединением атомов, ионов или молекул в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров (конденсация).

К общим условиям получения коллоидных систем независимо от применяемых методов относятся:

1) нерастворимость или очень малая растворимость вещества дисперсной фазы;

2) достижение коллоидной дисперсности частицами дисперсной фазы;

3) наличие в системе, в которой образуются частицы дисперсной фазы, вещества – стабилизатора, которое обеспечивает агрегативную устойчивость системы.

Стабилизаторами могут быть вещества, специально вводимые в дисперсионную среду (эмульгаторы, ПАВ), или продукты взаимодействия дисперсионной фазы с дисперсионной средой.

Методы диспергирования. Эти методы широко распространены. В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно разделить на:

- механические способы диспергирования;
- ультразвуковое диспергирование;
- электрическое диспергирование и др.

Следует иметь в виду, что методами диспергирования даже в присутствии стабилизатора можно получать дисперсные системы только с частицами размером не менее 10^{-5} см. Высокодисперсные системы можно получить только, используя конденсационные методы.

Методы конденсации. К этой группе методов относят получение золей конденсацией из паров (исходное вещество находится в паре), заменой растворителя (растворы в этаноле + вода) и с помощью различных химических реакций.

В этих методах молекулы и ионы гомогенной системы объединяются в агрегаты коллоидных размеров, и система превращается в гетерогенную. Обязательным условием этого является перенасыщенность исходной системы.

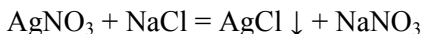
Если вещество, образующее дисперсную фазу, в системе существует (в молекулярном или ионном виде), то говорят о *физической конденсации*. Если оно образуется в результате химических реакций, то конденсацию называют *химической*.

Чтобы в результате химической реакции образовались коллоидные системы, необходимы следующие условия:

1. Вещество дисперсной фазы нерастворимо в дисперсионной среде.
2. Скорость образования зародышей кристалла дисперсной фазы больше, чем скорость роста кристаллов.
3. Одно из исходных веществ взято в избытке (стабилизатор).

3.2. Очистка коллоидных систем

Золи часто содержат различные примеси, обычно это электролиты. Например, при получении золя AgCl по реакции



в растворе образуется электролит NaNO₃.

Для очистки золей от низкомолекулярных веществ применяют диализ или электродиализ.

Диализ основан на способности молекул малых размеров проходить через полупроницаемые пленки (мембраны). Крупные частицы золей через такие пленки пройти не могут.

Приборы, применяемые для диализа, называют *диализаторами* (рис. 3).

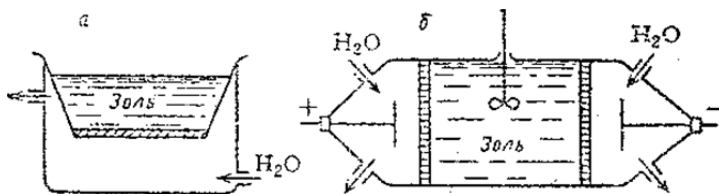


Рис. 3. Схема диализатора (а) и электродиализатора (б)

Обычно диализ идет очень медленно и, если примесями являются электролиты, для очистки золя применяют *электродиализ*. Электродиализатор состоит из трех камер, отделенных друг от друга полупроницаемыми перегородками. В боковых камерах установлены электроды. В среднюю камеру заливают очищаемый золь, который в ходе диализа перемешивают мешалкой, а в боковые камеры подают воду. Под действием электрического поля ионы электролита, содержащиеся в золе, проходят через полупроницаемые перегородки и уносятся потоком воды.

Электродиализ находит промышленное применение. Так, этим методом удаляют соли из молочной сыворотки. Очищенная от солей сыворотка, содержащая большое количество лактозы и белков, используется для получения продуктов диетического питания.

Для концентрирования зелей путем отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды с содержащимися в ней низкомолекулярными веществами применяют ультрафильтрацию. Она заключается в фильтровании зелей под давлением через особые пленки – ультрафильтры, способные задерживать частицы коллоидных размеров. В качестве ультрафильтров используют полимерные пленки, размер пор у которых составляет 10^{-6} – 10^{-5} см.

3.3. Оптические свойства коллоидных систем

При прохождении света через дисперсную систему он может поглощаться, отражаться, преломляться или рассеиваться частицами. Поглощение света – это явление избирательное. Од-

ни вещества полностью поглощают свет, другие поглощают только лучи определенной части спектра. Поглощение света свойственно любым дисперсным системам.

Отражение и преломление проявляются в дисперсных системах при условии, если радиус частиц больше длины волны падающего излучения ($r > \lambda$). Так как видимая часть спектра излучения имеет длину волны от $3,8 \cdot 10^{-5}$ см (фиолетовый) до $7,6 \cdot 10^{-5}$ см (красный), то отражение наиболее характерно для грубодисперсных систем ($r > 10^{-5}$ см). Признаком отражения является появление интенсивной мутности при прямом и боковом освещении.

Если частицы грубодисперсной системы прозрачны, то происходит преломление ими света.

В случае коллоидных систем, размер частиц которых меньше длины полуволны света он рассеивается во всех направлениях. Рассеивание света обусловлено не отражением света от поверхности частиц, а его дифракцией.

Рассеивание света было исследовано Тиндалем, который обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден при наблюдении сбоку в виде светящегося конуса – конус Тиндаля (рис. 4). Это свечение было названо *опалесценцией* (это название происходит от минерала опала молочно-голубоватой или желтовато-белой окраски).

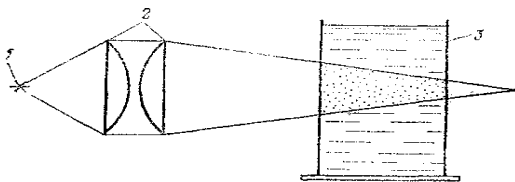


Рис. 4. Схема наблюдения эффекта (конуса) Тиндаля:
1 – источник света; 2 – линзы; 3 – сосуд с коллоидным раствором

Теоретическое обоснование светорассеяния дано Рэлеем, который вывел уравнение интенсивности рассеянного света:

$$I_p = 24\pi^3 I_0 \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2}^2 \frac{V^2}{\lambda^4},$$

где I_p – интенсивность света, рассеянного единицей объема золя; I_0 – интенсивность падающего света; n_1, n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; v – частичная (или численная) концентрация, т.е. число частиц в единице объема; V – объем одной частицы; λ – длина световой волны.

Уравнение Рэлея применимо для частиц, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны, т.е. для частиц размером 40–70 нм. Согласно этому уравнению интенсивность рассеянного света возрастает с увеличением разности между показателями преломления n_1 и n_2 . Из этого же уравнения видно, что интенсивность рассеяния света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Если падающий свет полихроматичен (белый, $\lambda = 3,8-7,6 \cdot 10^{-5}$ см), то рассеянный свет должен быть богаче короткими волнами, т.е. при боковом освещении бесцветные коллоидные растворы имеют синеватую окраску. В проходящем свете они кажутся окрашенными в красноватый цвет.

На интенсивном рассеянии лучей коротковолновой части спектра основано применение ламп синего света для светомаскировки и красного света для сигналов опасности. Синие лучи при прохождении через слой воздуха, содержащий частицы пыли, дыма или тумана, полностью рассеиваются, красные же лучи рассеиваются в значительно меньшей степени и красный сигнал виден на большое расстояние.

В заключении отметим, что поскольку по размерам коллоидные частицы меньше чем длина полуволны света их нельзя увидеть в обычный оптический микроскоп. Для этого используют ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном микроскопе. Ультрамикроскоп позволяет наблюдать частицы размером до 3 нм.

Размер и форму коллоидных частиц можно определить методом электронной микроскопии. В электронном микроскопе вместо световых лучей используют пучок быстро движущихся электронов.

3.4. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены тепловым движением частиц. Такие свойства коллоидных растворов проявляются в броуновском движении, диффузии и осмосе.

Броуновское движение. Обнаружено Броуном (1827 г.) при наблюдении под микроскопом беспорядочного движения цветочной пыльцы в воде.

Броуновское движение – это непрерывное хаотическое движение частиц дисперсной фазы (жидкой или газообразной) под действием теплового движения частиц дисперсионной среды (рис. 5).

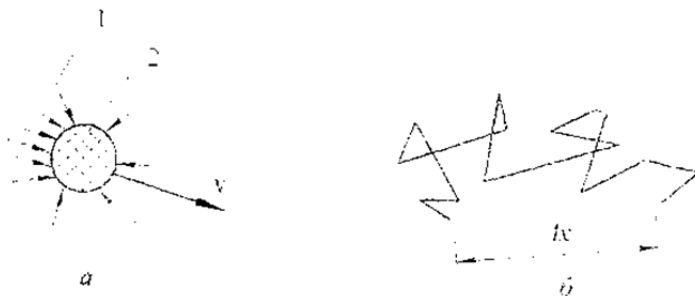


Рис. 5. Направленное движение частицы дисперсной фазы как результат столкновения с молекулами растворителя (а) и средний сдвиг частицы за время τ (б):

1 – молекула растворителя; 2 – частица дисперсной фазы

Если частица дисперсной фазы достаточно мала, то под действием ударов, наносимых ей молекулами среды со всех сторон, она будет перемещаться в разных направлениях. Число ударов, которые испытывает частица, огромно, и поэтому частица при своем перемещении постоянно меняет направление и скорость. Путь частицы измерить невозможно и обычно определяют расстояние, на которое она смещается в единицу времени. Для количественных расчетов берут не само смещение, а его проекцию Δx (рис. 5).

На основании молекулярно-кинетических представлений о природе броуновского движения Эйнштейн и Смолуховский вывели уравнение для количественной оценки броуновского движения частиц:

$$\overline{\Delta X} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{\tau}{3\pi\eta r}},$$

где $\overline{\Delta X}$ – средний квадратичный сдвиг (смещение) частицы за время τ ; N_A – число Авогадро; η – вязкость дисперсионной среды; r – радиус частиц дисперсной фазы.

Средний квадратичный сдвиг как любая среднеквадратичная величина вычисляется по уравнению:

$$\overline{\Delta X} = \sqrt{\frac{\Delta X_1^2 + \Delta X_2^2 + \dots + \Delta X_n^2}{n}},$$

где $\Delta X_1, \Delta X_2 \dots$ – отдельные проекции смещения; n – число проекций, взятых для расчета.

Диффузия. Причиной диффузии частиц в коллоидных системах является броуновское движение. *Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентраций* – наблюдается в любых дисперсных системах, частицы которых находятся в движении. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций и температуре, обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды и размеру диффундирующих частиц.

Процесс диффузии является необратимым, он протекает до полного выравнивания концентраций, так как хаотичное распределение частиц отвечает максимальной энтропии системы.

В коллоидных системах, частицы которых имеют размеры порядка 10^{-7} – 10^{-5} см, т.е. значительно больше молекул низкомолекулярных веществ, скорость диффузии очень невелика и значительно меньше, чем скорость диффузии в молекулярных или ионных растворах.

Осмотическое давление. Коллоидные системы, как и истинные растворы, обладают осмотическим давлением. Величина осмотического давления, как мы знаем, зависит только от числа частиц в единице объема раствора и не зависит от природы и размера частиц.

При одинаковой массовой концентрации частичная концентрация коллоидных растворов всегда меньше, чем у истин-

ных растворов, поэтому и осмотическое давление коллоидных растворов должно быть небольшим.

Осмотическое давление π достаточно разбавленного раствора может быть найдено в соответствии с законом Вант-Гоффа по уравнению для неэлектролитов:

$$\pi = \frac{n}{V}RT \text{ или } \pi = \frac{m}{MV}RT.$$

Молярную массу M растворенного вещества можно выразить через постоянную Авогадро N_A

$$M = m_{\text{ч}}N_A.$$

Тогда можно записать

$$\pi = \frac{m}{m_{\text{ч}}V} \frac{RT}{N_A} \text{ или } \pi = \frac{\nu RT}{N_A},$$

где m – масса растворенного вещества; $m_{\text{ч}}$ – масса одной частицы; ν – частичная концентрация.

3.5. Электрические свойства коллоидных систем

3.5.1. Электрокинетические явления

Многочисленные исследования поведения коллоидных систем в электрическом поле показали, что коллоидные частицы перемещаются с постоянной скоростью к одному из электродов. Явление переноса частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля получило название **электрофореза**.

Под действием внешнего электрического поля также происходит перенос частиц жидкой дисперсионной среды через неподвижную капиллярно-пористую перегородку. Это явление получило название **электроосмоса**.

Оба эти явления относятся к электрокинетическим явлениям, так как они заключаются в движении твердых частиц и жидкостей в электрическом поле.

Очевидно, что причина электрокинетических явлений заключена в том, что частицы дисперсной фазы имеют электрический заряд одного знака, а дисперсионная среда – противоположного. На поверхности дисперсной фазы существует двой-

ной электрический слой, т.е. возникает разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

3.5.2. Пути образования и строение двойного электрического слоя

Двойной электрический слой (ДЭС) может возникать на границе раздела твердое тело – раствор (электролит) в результате:

- 1) избирательной адсорбции одного из ионов электролита из раствора на поверхность твердого тела;
- 2) диссоциации поверхностных молекул вещества твердой фазы и переходом ионов в другую фазу.

В случае избирательной адсорбции *на поверхности твердой частицы избирательно адсорбируются только те ионы, которые способны достроить ее кристаллическую решетку или изоморфные с ней (Правило Фаянса-Панета)*. Без достройки кристаллической решетки могут адсорбироваться ионы, обладающие большой адсорбционной способностью – H^+ или OH^- .

Пример. Если твердые частицы $AgCl$ диспергированы в водном растворе KCl , то на поверхности будут адсорбироваться ионы Cl^- , так как они входят в состав кристаллической решетки и будут придавать частице отрицательный заряд, одновременно прилегающая к частице жидкая среда приобретает положительный заряд, т.е. возникает ДЭС.

Примером ДЭС, образованного в результате диссоциации, является ионный слой частиц гидрозоля диоксида кремния. Поверхностные молекулы SiO_2 при взаимодействии с водой образуют кремниевую кислоту, которая диссоциирует:



Крупные и малоподвижные ионы $HSiO_3^-$ остаются на поверхности твердой фазы, а ионы водорода переходят в жидкую фазу.

Строение двойного электрического слоя можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 6. На поверхности твердой фазы находятся *потенциалопределяющие* ионы 1. Они прочно связаны с твердой частицей хемосорбционными силами и равномерно распределены по ее поверхности. *Противоионы* распределяются в двух слоях. Часть противоионов входит в ад-

сорбционный слой 2 и распределяются в нем в плоскости, параллельной поверхности твердой фазы. Они прочно связаны с заряженной поверхностью адсорбционными и электростатическими силами. Другая часть противоионов образует **диффузный слой** 3 с закономерно убывающей концентрацией ионов.

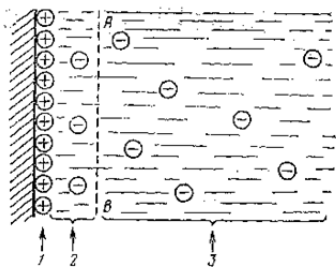


Рис. 6. Строение двойного электрического слоя:
 1 – потенциалоопределяющие ионы; 2 – адсорбционный слой противоионов; 3 – диффузный слой противоионов;
 АВ – плоскость скольжения

Потенциалоопределяющие ионы создают поверхностный заряд; противоположный по знаку заряд сосредоточен в жидкой фазе. Возникающий между твердой фазой и раствором потенциал φ по мере удаления от поверхности твердой фазы уменьшается. В адсорбционном слое он уменьшается линейно, как в плоском конденсаторе, а в диффузном слое снижение потенциала происходит по кривой (рис. 7), так как противоионы в нем распределены неравномерно.

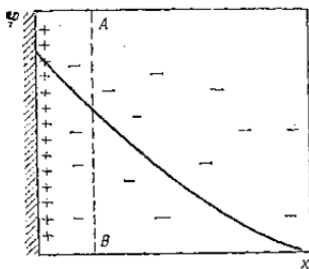


Рис. 7. Двойной ионный слой и изменение в нем потенциала φ от расстояния x

При движении твердой и жидкой фаз относительно друг друга скольжение происходит не по поверхности твердого тела, а на некотором расстоянии от него, за пределами адсорбционного слоя по плоскости АВ (рис. 7). Поэтому противоионы, находящиеся в адсорбционном слое, неподвижны относительно твердой фазы. При электрофорезе часть жидкости вместе с адсорбционным слоем противоионов будет перемещаться к одному из электродов. Потенциал, возникающий на **плоскости скольжения**, определяет скорость перемещения фаз при наложении электрического поля, т.е. является причиной электрокинетических явлений. Этот потенциал получил название **электрокинетического потенциала, или ξ -потенциала (дзета-потенциала)**. Электрокинетический потенциал составляет часть поверхностного потенциала ϕ и поэтому всегда меньше его. Значение ξ -потенциала определяется числом противоионов в диффузном слое. Его величину обычно определяют опытным путем.

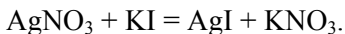
3.6. Строение мицеллы гидрозоля

В ДЭС происходит полная компенсация суммарного заряда твердой поверхности суммарным зарядом противоионов и на границе ДЭС с дисперсионной средой потенциал равен нулю.

В гидрозолях электрически нейтральные частицы, образующие дисперсную фазу, называют **мицеллами**. Основную часть мицеллы составляет **агрегат**, состоящий из большого числа атомов, ионов или молекул нерастворимого в воде вещества и имеющий кристаллическое строение. На поверхности твердого кристаллического агрегата фиксируются ионы стабилизатора, которые определяют знак и величину поверхностного потенциала (потенциалопределяющие ионы). Эта часть мицеллы, т.е. агрегат совместно с потенциалопределяющими ионами, называется **ядром**. Вокруг ядра располагается часть противоионов стабилизатора, образующих **адсорбционный слой**. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов составляет коллоидную частицу. Она всегда имеет заряд, соответствующий знаку заряда

потенциалоопределяющих ионов. Остальные противоионы образуют *диффузный слой мицеллы*.

Для примера рассмотрим строение мицеллы гидрозоля иодида серебра, полученного в результате реакции:



Устойчивый золь иодида серебра может быть получен только при соблюдении двух условий: растворы реагентов должны быть разбавленными и одно из реагирующих веществ берется в избытке. Предположим, что в избытке имеется AgNO_3 . Тогда при образовании кристаллов AgI на их поверхности по правилу Фаянса-Панета адсорбируются ионы Ag^+ – потенциалоопределяющие ионы. Ионы NO_3^- распределяются в адсорбционном и диффузном слоях противоионов (рис. 8).

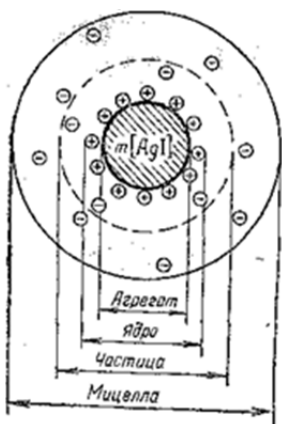
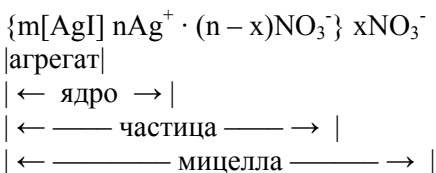


Рис. 8. Строение мицеллы золя иодида серебра: ионы Ag^+ и NO_3^- отмечены соответственно знаками «+» и «-»

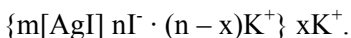
Строение мицеллы удобно представлять в виде формулы. Для золя AgI формула мицеллы записывается так:



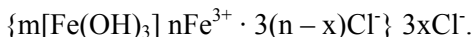
В этой формуле m – число молекул AgI , входящих в состав агрегата, n – число потенциалоопределяющих ионов Ag^+ .

Как правило, $m \gg n$. Общее число противоионов NO_3^- тоже равно n , но часть из них ($n - x$) входит в адсорбционный слой и находится вблизи ядра, а другая часть противоионов x составляет диффузионный слой.

Если стабилизатором этого золя будет не AgNO_3 , а KI , то формула мицеллы запишется так:

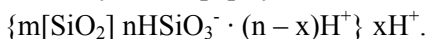


Для гидрозоля гидроксида железа, полученного гидролизом FeCl_3 , формула мицеллы имеет вид:



В целом мицелла электронейтральна и коэффициент 3 учитывает заряд ионов железа.

Примером золя, у которого стабилизатор образуется при взаимодействии вещества дисперсной фазы с дисперсионной средой, может быть гидрозоль диоксида кремния. На поверхности агрегата, как мы уже знаем, возможно образование метакремниевой кислоты H_2SiO_3 , которая и служит стабилизатором этого золя. Строение мицеллы гидрозоля диоксида кремния можно изобразить следующей формулой:



3.7. Устойчивость коллоидных растворов

В практическом отношении важна проблема устойчивости коллоидных систем. Причем, при проведении технологических процессов часто приходится решать противоположные задачи: сохранить систему или разрушить ее. Целенаправленно решать эти задачи возможно только при знании факторов устойчивости.

Несмотря на особенности методов стабилизации и разрушения различных дисперсных систем, все они опираются на определенные общие принципы.

Под *устойчивостью дисперсной системы* понимают неизменность ее основных свойств: степени дисперсности (раздробленности) и равномерного распределения частиц в дисперсионной среде.

В коллоидных системах различают два вида устойчивости – агрегативную и седиментационную.

***Агрегативная устойчивость** – это способность системы сохранять дисперсность и индивидуальность частиц дисперсной фазы.*

***Седиментационная устойчивость** характеризует способность системы противодействовать оседанию (или всплыванию) частиц под действием силы тяжести (от лат. *Sedimentum* – осадок).*

Коллоидно-дисперсные системы с размером частиц 10^{-7} – 10^{-5} см. седиментационно устойчивы. В них интенсивно идет процесс диффузии, которая обеспечивает равномерное распределение частиц по объему.

Процесс разрушения дисперсной системы называется ***коагуляцией***. Она начинается с потери агрегативной устойчивости, т.е. тогда, когда коллоидные частицы начинают слипаться. Крупные частицы теряют агрегативную устойчивость и начинают оседать (или всплывать) под действием силы тяжести и тогда говорят о потере системой седиментационной устойчивости. Происходит разделение фаз, т.е. система разрушается.

3.8. Факторы устойчивости лиофобных коллоидно-дисперсных систем

Главной причиной термодинамической неустойчивости лиофобных систем является то, что межмолекулярное взаимодействие внутри фаз значительно превышает межфазные взаимодействия. Поэтому при диспергировании фазы происходит значительное увеличение поверхностной энергии и возрастает G системы.

Любая лиофобная дисперсная система – неравновесная и обязательно начнет коагулировать. Это в основном связано с тем, что коллоидные частицы дисперсной фазы, снижая свою избыточную энергию, постепенно адсорбируют на своей поверхности другие частицы (ионы, молекулы).

Однако это происходит не сразу. Некоторые лиофобные системы сохраняют устойчивость в течение суток, месяцев и,

даже лет. Можно выделить следующие важнейшие факторы, обеспечивающие устойчивость лиофобных золей:

1. *Электростатический фактор*. Он обусловлен возникновением на поверхности частицы двойного электрического слоя. ДЭС возникает благодаря ионной адсорбции. Силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными частицами не позволяют им приблизиться друг к другу и слипнуться.

2. *Адсорбционно-сольватный фактор* обусловлен снижением поверхностного натяжения в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Этот фактор играет заметную роль, если в коллоидную систему вводятся в качестве стабилизатора поверхностно активные вещества (ПАВ). ПАВ адсорбируются на поверхности и образуют адсорбционные слои, которые окружены сольватной оболочкой, состоящей из ориентированных полярных молекул дисперсионной среды (ПАВ лиофизируют поверхность). Адсорбционные слои превращаются в адсорбционно-сольватные.

3. *Структурно-механический фактор*. Он обусловлен тем, что на поверхности частиц дисперсной фазы образуются адсорбционные слои, которые не только лиофизируют поверхность частицы, но и обладают упругостью, механической прочностью и разрушение которых требует времени и затраты энергии. Этот фактор устойчивости реализуется в том случае, когда в качестве стабилизатора используется высокомолекулярное вещество (ВМС).

Выше перечислены только важнейшие факторы, обеспечивающие устойчивость лиофобных дисперсных систем. Еще есть энтропийный, гидродинамический и др. факторы.

В реальной системе одновременно действует, как правило, не один, а несколько факторов.

3.9. Коагуляция лиофобных золей

Коагуляция является самопроизвольным процессом, так как она приводит к уменьшению межфазной поверхности и, следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энер-

гии. В процессе коагуляции в коллоидном растворе происходит образование пространственной сетки из частиц дисперсной фазы, то есть образуется структура. Она является результатом сцепления частиц за счет межмолекулярных сил взаимодействия. При этом, между частицами остаются прослойки дисперсионной среды. Такие системы, имеющие рыхлые каркасы, называют *гелями*. Гели обладают способностью после их механического разрушения самопроизвольно восстанавливать свою структуру. Это явление называют *тиксотропией*. Таким образом, *тиксотропия – это обратимый переход золь ↔ гель, протекающий при механическом воздействии*.

Различают две стадии коагуляции:

1 стадия – *скрытая коагуляция*. На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

2 стадия – *явная коагуляция*. На этой стадии частицы теряют свою седиментационную устойчивость. Если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, образуется осадок.

Чтобы вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы, достаточно нарушить защитный слой, мешающий частицам слипаться. Это можно сделать самыми различными способами, например, изменением температуры, воздействием электрических и магнитных полей, любым оптическим воздействием, добавлением электролитов и т.п.

Наибольший практический интерес вызывает коагуляция электролитами.

Введение электролитов в систему может изменить структуру двойного электрического слоя, уменьшить или увеличить дзета-потенциал и, следовательно, увеличить или уменьшить электростатическое отталкивание.

*Минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к 1 литру золя, чтобы вызвать его коагуляцию, называется **порогом коагуляции** золя данным электролитом (C_k).*

3.9.1. Правила коагуляции

В результате экспериментальных исследований были установлены следующие правила:

1. Под действием электролитов коагуляция наступает, когда электрокинетический потенциал мицеллы уменьшается до 30 мВ. Это значение потенциала называют **критическим**.

2. Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, знак которого тот же, что и у противоиона мицеллы.

3. Чем больше заряд иона-коагулянта (z), тем меньше порог коагуляции золя данным электролитом (C_k) (**Правило Шульца-Гарди**)

$$C_k = \alpha \cdot \left(\frac{1}{z}\right)^6,$$

где α – const для данного золя.

4. Коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше его кристаллический радиус. Поэтому коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими ионами того же заряда.

Различают концентрационную и нейтрализационную коагуляцию.

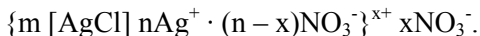
3.9.2. Концентрационная коагуляция

Концентрационная коагуляция осуществляется при увеличении концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие (индифферентного) с компонентами коллоидного раствора. Электролиты не должны иметь ионов, способных достраивать кристаллическую решетку агрегата коллоидной мицеллы. При увеличении концентрации такого электролита диффузный слой противоионов сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал, и он может стать равным нулю. Такое состояние коллоидной системы называется **изоэлектрическим**.

С уменьшением дзета-потенциала агрегативная устойчивость системы снижается и при некотором его значении (критическом) начинается коагуляция. Поверхностный потенциал при этом не изменяется.

В качестве примера рассмотрим концентрационную коагуляцию золя хлорида серебра, стабилизированного нитратом серебра, при введении в золь нитрата калия.

Формула мицеллы имеет вид:



На рис. 9 показан график изменения потенциала в ДЭС мицеллы хлорида серебра. Кривая 1 относится к исходной мицелле, кривая 2 – после добавления KNO_3 в количестве, вызывающем коагуляцию. При добавлении KNO_3 диффузный слой противоионов сжимается, формула мицеллы приобретает вид:

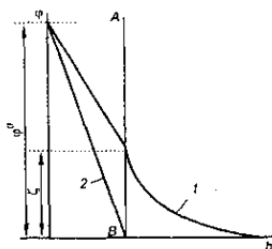


Рис. 9. Падение потенциала в ДЭС мицеллы хлорида серебра

На рис. 10 представлены потенциальные кривые, характеризующие взаимодействие частиц в этом золе.

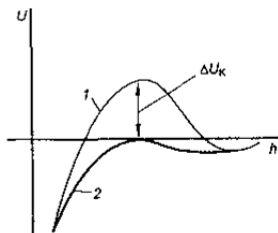


Рис. 10. Потенциальная кривая, характеризующая взаимодействие коллоидных частиц хлорида серебра

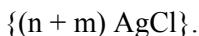
Дзета-потенциал исходной коллоидной частицы положительный, это создает потенциальный барьер коагуляции $\Delta U_k > 0$

(кривая 1). Поэтому при столкновении коллоидные частицы отталкиваются друг от друга, коагуляция не происходит. После добавления нитрата калия дзета-потенциал становится равным нулю и $\Delta U_k=0$ (кривая 2). Поэтому ничто не мешает коллоидным частицам сблизиться на такое расстояние, где преобладают силы притяжения – происходит коагуляция.

3.9.3. Нейтрализационная коагуляция

Нейтрализационную коагуляцию можно осуществить при добавлении к золь неиндифферентного электролита. Как отмечалось ранее, при этом потенциалоопределяющие ионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к уменьшению абсолютных величин термодинамического (поверхностного) потенциала, а следовательно, и дзета-потенциала вплоть до нуля.

Если взять в качестве исходного только что рассмотренный золь хлорида серебра, то для нейтрализации потенциалоопределяющих ионов Ag^+ в золь необходимо ввести, например, хлорид калия. После добавления определенного количества этого неиндифферентного электролита мицелла будет иметь вид:



В системе не будет ионов, способных адсорбироваться на поверхности частицы $AgCl$, и поверхность станет электронейтральной. При столкновении таких частиц происходит коагуляция. Так как причиной коагуляции в данном случае является *нейтрализация* потенциалоопределяющих ионов, такую коагуляцию называют *нейтрализационной коагуляцией*.

Необходимо отметить, что для полной нейтрализационной коагуляции неиндифферентный электролит должен быть добавлен в строго эквивалентном количестве.

Если добавить избыток неиндифферентного электролита, то произойдет перезарядка поверхности твердой частицы:



В технике для коагуляции часто применяют смесь электролитов.

При действии на золь смеси двух электролитов возможны три случая:

- аддитивное действие (электролиты действуют независимо);
- синергизм действия (взаимное усиление коагулирующего действия);
- антагонизм действия (ослабление коагулирующего действия одного электролита другим).

3.10. Теория устойчивости лиофобных зольей

Современная теория устойчивости, развита советскими учеными Дерягиным и Ландау. Она получила всеобщее признание. Несколько позже теоретическая разработка, аналогичная и приводящая к тем же результатам, была осуществлена независимым путем голландскими учеными Фервеем и Овербеком. Поэтому современная теория устойчивости носит имя указанных ученых и известна в литературе как теория ДЛФО (DLVO).

Теория устойчивости лиофобных зольей ДЛФО рассматривает процесс коагуляции как результат одновременного действия межмолекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от соотношения этих сил в тонкой прослойке жидкости (100 -200 нм) между сближающимися частицами возникает либо положительное *расклинивающее давление*, препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки жидкости и коагуляции. Теория позволила рассчитать молекулярную и электростатическую составляющие расклинивающего давления и определить агрегативную устойчивость и возможность коагуляции зольей.

3.11. Защита коллоидных частиц

Коллоидной защитой называется повышение агрегативной устойчивости золя путем введения в него высокомолекулярного соединения (ВМС).

Для гидрофобных зольей в качестве ВМС обычно используются белки, углеводы, пектины; для неводных зольей – каучу-

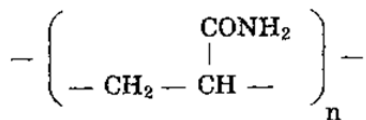
ки. Защитное действие ВМС связано с образованием на поверхности коллоидных частиц определенного слоя. В присутствии ВМС золи, которые вообще не поддаются концентрированию, можно даже выпаривать досуха, а затем снова превратить в коллоидный раствор. Коагуляцию таких зелей можно осуществить только веществами, осаждающими защитное вещество. Так, золи, защищенные желатином, теряют устойчивость при добавлении таннидов, образующих с желатином нерастворимое соединение.

В некоторых случаях введение в коллоидную систему очень малых количеств ВМС приводит не к защите, а к снижению устойчивости.

*Снижение порога коагуляции золя при добавлении в него ВМС называется **сенсibiliзацией**.*

Это явление особенно характерно для линейных макромолекул, несущих полярные группы на обоих концах цепи (например, поливиниловых спиртов). Длинная молекула полимера присоединяется концами к двум разным частицам дисперсной фазы, скрепляет их углеводородным мостиком. Этот вид коагуляции, называемый **флокуляцией**, приводит к образованию рыхлых хлопьевидных частиц – **флоккул**.

Благодаря сравнительной дешевизне флокулянтов, флокуляция широко используется для очистки природных и сточных вод. Большое практическое применение в качестве флокулянта находит полиакриламид (ПАА)



вещество, растворимое в воде.

*Противоположный коагуляции процесс называют **пептизацией***. За счет пептизации можно перевести в коллоидный раствор осадок, который получен в результате коагуляции. Пептизацию вызывают с помощью электролита – пептизатора. Его роль – восстановление диффузного слоя противоионов вокруг коллоидных частиц.

4. Лиофильные коллоидные системы

Вначале уточним, что причиной лиофильности системы является то, что в ней межмолекулярные взаимодействия между частицами разных фаз и между частицами внутри фаз различаются незначительно. Поэтому такие системы образуются самопроизвольно. Действительно, при диспергировании вещества энтропия системы увеличивается, так как хаотичность системы при дроблении одной из фаз возрастает

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0.$$

Тепловой эффект процесса диспергирования (ΔH_d) можно оценить, сравнивая энергию, требуемую для дробления фазы (E_d) и энергию, выделяющуюся при сольватации поверхности частицы (E_c):

$$\Delta H = E_d - E_c$$

Так как $E_d \approx E_c$, то $\Delta H \approx 0$, следовательно

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0.$$

Такие системы термодинамически устойчивы. Поэтому они могут сохранять устойчивость без участия стабилизатора.

Лиофильные коллоидные растворы образуются поверхностно-активными веществами (ПАВ) имеющими молекулы с резко выраженной дифильностью. *Под дифильностью понимают свойство одной части молекулы быть лиофильной, а другой лиофобной по отношению к дисперсионной среде.* Такие молекулы имеют, например, различные мыла. А также алкилсульфаты, алкилбензосульфаты и др.

4.1. Классификация коллоидных ПАВ

Низкомолекулярные ПАВ – спирты, кислоты, другие органические соединения, молекулы которых имеют незначительную длину углеводородного радикала, в растворах находятся только в молекулярно-дисперсном состоянии.

Коллоидные ПАВ это обычно поверхностно-активные вещества, у которых число атомов углерода в гидрофобной цепи достигает 10–20.

Классификация коллоидных ПАВ представляет на рис. 11.



Рис. 11. Классификация коллоидных растворов

Ионогенные ПАВ диссоциируют в воде образованием в воде поверхностно-активного аниона (Анионные ПАВ) или поверхностно-активного катиона (Катионные ПАВ).

Анионные ПАВ составляют большую часть мирового производства всех ПАВ. К ним относятся, например, карбоновые кислоты (RCOOH) и их соли (мыла).

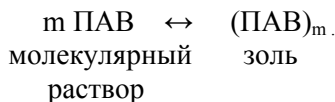
К катионным ПАВ относятся, например, соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов.

Амфолитные ПАВ содержат две функциональные группы, одна из них имеет кислотный характер, другая – основной. Например, аминокислоты.

Неионогенные ПАВ в растворах не диссоциируют на ионы.

4.2. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ

Характерным свойством ПАВ является их способность сосредотачиваться на границе раздела фаз (газ – жидкость, твердое тело – жидкость, две несмешивающиеся жидкости), что приводит к снижению поверхностного натяжения раствора. Если увеличивать концентрацию ПАВ в растворе, то она может достигать такого значения, при котором молекулы поверхностно-активного вещества объединяются в стойкие ассоциаты, т.е. *мицеллы*. Происходит формирование в растворе новой фазы. До этого момента система относилась к истинным растворам, а после – к ультрамикроретерогенным (коллоидным)



При разбавлении растворов коллоидных ПАВ мицеллы распадаются на составляющие их частицы (молекулы, ионы). Изменяя условия существования такой равновесной системы (температура, концентрация), можно получать или истинный (гомогенный), или коллоидный (гетерогенный) раствор.

*Предельная концентрация ПАВ, при которой начинается образование их мицелл, называется **критической концентрацией мицеллообразования** (ККМ).* Величины ККМ определяют экспериментально, изучая зависимость физико-химических свойств растворов (электрической проводимости, поверхностного натяжения, светорассеяния или светопоглощения) от концентрации ПАВ.

Обычно ККМ лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-6} моль/дм³.

Мицеллы лиофильных коллоидов отличаются по структуре от тех, которые образуют лиофобные коллоиды. К тому же структура мицелл лиофильных коллоидов разная в зависимости от свойств дисперсионной среды. В полярной дисперсионной среде, например Н₂О, формируются мицеллы, ядро которых образовано гидрофобными фрагментами молекул ПАВ, а поверхность их – гидрофильными (полярными) группами (рис. 12, а).

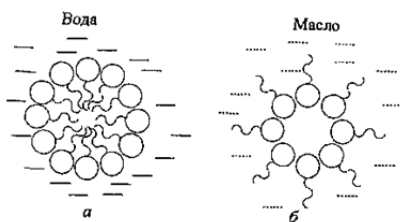


Рис. 12. Схемы структур мицелл ПАВ (мицеллы Гартли) в полярной (а) и неполярной (б) среде

Поверхность мицелл становится близкой по свойствам дисперсионной среде. Такие мицеллы иногда называют **прямыми мицеллами** (*мицеллы Гартли*). В неполярной среде, напри-

мер в масле, поверхность мицелл образована гидрофобными молекулами ПАВ, а ядро – гидрофильными группами (**обратные мицеллы**) (рис. 12, б).

Наличие сольватных оболочек вокруг мицелл предотвращает их слипание и сообщает системе агрегативную устойчивость. Если в образовании мицелл участвуют ПАВ, содержащие ионогенные группы, то за счет притягивающихся к ним ионов на поверхности мицелл возникает двойной электрический слой, выступающий в качестве дополнительного фактора их стабилизации. *Таким образом, коллоидные растворы ПАВ – устойчивые системы, несмотря на гетерогенность и большую межфазную поверхность.*

Структура мицелл не ограничивается по форме только сферами. При высоких концентрациях формируются бислойные структуры (пластинчатые), а из них могут образовываться многослойные структуры и более сложные объемные структуры, например цилиндрические или гексагональные.

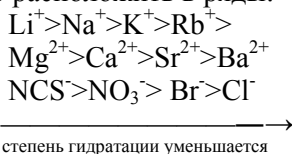
Границы мицелл являются проницаемыми, а молекулы на границах раздела фаз оказываются ориентированными, что благоприятно влияет на скорость реакций, которые протекают на поверхности пленок в таких системах. Мицеллы, образуемые лиофильными коллоидами, оказались эффективными микрореакторами для получения наночастиц.

*Важным свойством мицелл является их способность поглощать внутрь своей структуры другие вещества. Этот процесс называется **солюбилизацией**.* Прямые мицеллы способны поглощать внутрь гидрофобных ядер неполярные молекулы (углеводороды) и некоторые дифильные молекулы (жиры). Эти вещества, нерастворимые в воде, в солюбилизированном состоянии легко переходят в водную среду. Наоборот, обратные мицеллы включают внутрь своей структуры ионы, которые как гидратированные частицы проявляют лиофильные свойства. Солюбилизация позволяет растворять соли металлов, щелочи и другие неорганические реагенты в неполярных растворителях. Обратномицеллярные системы нашли применение в нанотехнологии.

4.3. Разрушение лиофильной коллоидной системы

Чтобы разрушить лиофильную систему необходимо ее дестабилизировать. Для этого действуют на систему десольватирующими агентами – веществами, связывающими молекулы дисперсионной среды (растворителя). Если таким образом связать все молекулы растворителя, то далее во взаимодействие будут вовлекаться сольватные оболочки мицелл. Наступает десольватация мицелл, сопровождающаяся выделением ПАВ в виде хлопьев. Для осуществления такого процесса необходимы большие количества электролита. Основное требование к нему – способность его ионов к сольватации.

Для водной дисперсионной среды хорошими десольватирующими агентами являются соли, содержащие ионы с высокой гидратационной способностью. В соответствии с этой способностью ионы можно расположить в ряды:



Такие ряды называются *лиотропными*.

4.4. Практическое применение коллоидных ПАВ

ПАВ находят широкое применение в различных отраслях промышленности и в быту. Отметим лишь некоторые области их применения.

Наиболее важное свойство растворов коллоидных ПАВ – это их моющее действие. Как правило, частицы загрязняющих веществ являются гидрофобными, т.е. не смачиваются водой. Поэтому даже при высокой температуре моющее действие чистой воды очень мало. Удаление загрязнений с любой поверхности значительно облегчается, если применяется раствор коллоидных ПАВ. ПАВ являются основой синтетических моющих средств – *детергентов*.

ПАВ входят в состав различных смазочных жидкостей, являются стабилизаторами суспензий, эмульсий, пен, порошков.

Проведение различных реакций в растворах ПАВ позволяет увеличить скорости реакций в 5–1000 раз по сравнению со скоростью реакций без мицелл (мецеллярный катализ).

Высококонцентрированные растворы некоторых ПАВ формируют упорядоченные структуры – *жидкие кристаллы*, широко используемые в современной технике (дисплеи, микрокалькуляторы, электронные часы и др.).

ПАВ применяются в пищевой промышленности для интенсификации технологических процессов и улучшения качества продукции. Например, их применяют для увеличения пластичности шоколадных масс, теста, колбасного фарша.

Закончив изучение раздела «Коллоидно-дисперсные системы», вы должны знать ответы на следующие вопросы:

1. Общая характеристика коллоидно-дисперсных систем. Удельная поверхность. Поверхностное натяжение.
2. Классификация коллоидно-дисперсных систем. Лиофобные и лиофильные системы.
3. Методы получения лиофобных растворов. Методы диспергирования и конденсации.
4. Очистка коллоидных растворов. Диализ и электродиализ.
5. Оптические свойства коллоидных систем. Конус Тиндаля.
6. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Броуновское движение. Диффузия. Осмотическое давление.
7. Электрические свойства коллоидных систем. Электроосмос и электрофорез.
8. Пути образования и строение двойного электрического слоя. Электрокинетический потенциал.
9. Строение мицеллы гидрозоля.
10. Устойчивость коллоидных растворов. Агрегативная устойчивость. Седиментационная устойчивость.
11. Факторы устойчивости лиофобных коллоидно-дисперсных систем. Электростатический, адсорбционно-сольватный и структурно-механический факторы. Порог коагуляции.
12. Коагуляция лиофобных зольей. Стадии коагуляции. Правила коагуляции.
13. Концентрационная коагуляция.

14. Нейтрализационная коагуляция.
15. Теория устойчивости лиофобных золь (ДЛФО).
16. Защита коллоидных частиц. Сенсбилизация.
17. Лиофильные коллоидные растворы. Общая характеристика. Термодинамическая устойчивость.
18. Классификация коллоидных ПАВ.
19. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ. Прямые и обратные мицеллы (мицеллы Гартли). Солубилизация. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).
20. Разрушение лиофильных коллоидных систем. Лиотропные ряды.
21. Моющее действие коллоидных ПАВ.
22. Практическое значение коллоидных ПАВ.

Должны уметь:

1. Объяснить причину термодинамической неустойчивости лиофобных коллоидно-дисперсных систем.
2. Предложить и объяснить основные правила (условия) получения гидрофобных коллоидных систем.
3. Объяснить в чем состоят различия между молекулярно-кинетическими свойствами коллоидных и истинных растворов.
4. Объяснить, чем обусловлены оптические явления, наблюдаемые при падении света на коллоидно-дисперсные системы.
5. Предсказывать изменение строения ДЭС и величины дзета-потенциала при действии электролитов, изменении концентрации золь и природы дисперсионной среды.
6. Составлять формулы мицелл лиофобных золь.
7. Сформулировать и объяснить виды и правила коагуляции гидрофобных коллоидных растворов.
8. Предложить и объяснить методы (способы) защиты гидрофобных коллоидно-дисперсных систем.
9. Объяснить отличия структуры мицелл гидрофобных и лиофобных коллоидно-дисперсных систем.
10. Предложить и обосновать методы разрушения и стабилизации лиофильных коллоидно-дисперсных систем.

Раздел 3. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения – соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или разных элементарных звеньев, связанных друг с другом химическими связями. Обычно соединения с относительной молекулярной массой ниже 500 а.е.м. принято рассматривать как низкомолекулярные, а выше 5000 а.е.м. – как высокомолекулярные (от 500 до 5000 а.е.м. – олигомеры – степень полимеризации от 1 до сотен единиц).

Границы между ними достаточно условны. Практическим критерием отнесения соединения к ВМС является невозможность обнаружить изменение свойств при присоединении или потере еще одного звена.

Размеры молекул ВМС соизмеримы с размерами частиц в коллоидных растворах. Молекулы ВМС обычно называют *макромолекулами*.

Температура кипения ВМС значительно выше температуры разложения, поэтому они существуют, как правило, только в жидком или твердом состоянии.

Различают следующие группы ВМС:

1) *полиэлектролиты* – это вещества, макромолекулы которых содержат ионогенные функциональные группы; они бывают 3-х типов:

- содержащие кислотные группы (-COOH, -SO₃H и другие);
- содержащие основные группы, например, -NH₂;
- полиамфолиты, которые одновременно содержат как кислотные, так и основные группы, например, белки;

2) содержащие полярные неионогенные функциональные группы (-ОН, -OR и другие);

3) не содержащие функциональные группы (полиэтилен, полипропилен и другие).

1. Получение растворов ВМС

Растворы ВМС образуются самопроизвольно только методом диспергирования и весь процесс происходит в две стадии.

На первой стадии образец ВМС набухает. **Набухание** – это самопроизвольный процесс поглощения образцом ВМС дисперсионной среды, приводящий к значительному увеличению объема и массы образца. При набухании происходит сольватация макромолекул и выделяется теплота ($\Delta H < 0$). Так как не происходит существенного изменения энтропии ($\Delta S \approx 0$), то движущей силой первой стадии является **энтальпийный фактор** ($\Delta G \approx \Delta H < 0$). Различают ограниченное и неограниченное набухание.

Ограниченное набухание наблюдается при наличии химических связей между отдельными макромолекулами (например, резина). При этом достигается максимальная или равновесная степень набухания. **Степень набухания** (α) – это отношение массы (объема) поглощенной низкомолекулярной жидкости или ее пара к первоначальной массе (объему) полимера при ограниченном набухании:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ или } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V_0 и m_0 – объем и масса полимера до набухания; V и m – объем и масса набухшего полимера.

Теплота набухания – это количество теплоты, выделившееся при ограниченном набухании единицы массы образца полимера. Объем набухшего тела меньше суммы объемов образца ВМС и объема поглощенной жидкости (явление **контракции**).

При **неограниченном набухании** во второй стадии происходит растворение набухшего образца ВМС. Выделение теплоты прекращается ($\Delta H \approx 0$), но происходит возрастание энтропии системы ($\Delta S > 0$) в результате хаотического распределения макромолекул в объеме. Поэтому движущей силой второй стадии является **энтропийный фактор** ($\Delta G \approx -T\Delta S < 0$).

Таким образом, при неограниченном набухании в обеих стадиях происходит уменьшение свободной энергии системы, что способствует к самопроизвольному образованию растворов ВМС.

2. Свойства растворов ВМС

Физико-химические характеристики растворов ВМС определяются размерами и формой макромолекул в растворе, интенсивностью взаимодействия макромолекул между собой и средством данного соединения к растворителю.

В растворителях, полярность которых совпадает с полярностью ВМС, происходит истинное растворение с образованием обычных растворов. При несоответствии полярности растворителя и ВМС появляются некоторые особенности.

В первом случае макромолекулы ВМС обычно вытянуты и гибки, во втором – жестки, проявляют тенденцию к свертыванию. Макромолекулы ВМС могут быть линейными или разветвленными. Пространственные формы таких молекул, возникающие при определенных условиях, зависят от:

1) возможности вращения вокруг углерод-углеродной связи полимерной цепи, приводящей к образованию различных **конформаций** – *пространственных форм молекулы*;

2) образования межмолекулярных связей между атомами или группами атомов различных участков макромолекулы.

Энергия активации вращения вокруг С-С связей составляет примерно 25 кДж/моль. Поэтому при понижении температуры количество реализуемых конформаций становится все меньше и линейная макромолекула представляет собой зигзагообразную вытянутую цепь. Но с повышением температуры энергия теплового движения атомов и групп атомов становится сопоставимой с энергией активации вращения вокруг С-С связей и молекула приобретает определенную гибкость, что приводит к сближению удаленных друг от друга участков макромолекулы и возникновению между ними определенных видов связей. В результате линейные макромолекулы свертываются и принимают форму *клубка*. Пространственная форма клубка постоянно меня-

ется из-за теплового движения, но в среднем остается в форме эллипсоида вращения с отношением размеров осей 1:10.

В растворах ВМС частицы дисперсной фазы представляют собой отдельные не связанные друг с другом макромолекулы, окруженные плотной сольватной оболочкой и, в большинстве случаев, несущие определенный заряд. В полярных растворителях сольватная оболочка толще в районе полярных функциональных групп (-ОН, -NH₂, -COOH и другие) и тоньше (или отсутствует) в неполярных участках молекулы (алкильные группы, ароматические радикалы и другие). При сворачивании в клубок лиофильные группы располагаются на его внешней поверхности, а лиофобные участки молекулы оказываются спрятанными во внутренней части клубка. Поэтому вокруг макромолекулы образуется достаточно плотная и толстая сольватная оболочка, изолирующая ее от взаимодействия с соседними макромолекулами (рис. 1).

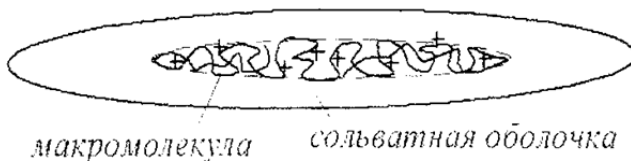


Рис. 1. Строение частицы ВМС в растворе

Появление заряда на макромолекулах происходит по следующим причинам:

- 1) в результате диссоциации ионогенных функциональных групп макромолекул полиэлектролитов (-COOH, -SO₃H и др.);
- 2) из-за адсорбции на полярных группах (-ОН, -OR и др.) макромолекулы определенных ионов из раствора;
- 3) из-за адсорбции ионов из раствора на неполярных, но легкополяризуемых участках макромолекулы (-CH=CH-, -C₆H₅ и др.).

Таким образом, частица раствора ВМС представляет собой клубок макромолекулы, окруженной достаточно толстой и

плотной сольватной оболочкой и в большинстве случаях обладающей определенным зарядом.

Макромолекулы, свернутые в клубок можно рассматривать как зародыши новой фазы, так как внешние и внутренние части клубка находятся в разных условиях. Объединение таких молекул в ассоциаты наблюдается в растворах средней концентрации. Это приводит к тому, что ***растворы ВМС приобретают свойства характерные лиофобным коллоидным растворам:***

1) тепловое движение частиц растворенного вещества, схожее с броуновским движением мицелл в золях;

2) по оптическим свойствам растворы ВМС близки к коллоидным. В них наблюдается эффект Тиндаля, но он выражен менее четко;

3) низкие скорости диффузии и низкие величины осмотического давления по сравнению с истинными растворами даже при значительных массовых концентрациях растворенного вещества;

4) способность частиц ВМС к высаливанию при добавлении электролитов, изменении температуры и т.д.;

5) частицы ВМС не проходят через поры полупроницаемых мембран, задерживаются ультрафильтрами;

6) близка и степень дисперсности вещества в коллоидах и растворах ВМС. Для классических коллоидов (золей) это 10^{-7} – 10^{-9} метра, для растворов ВМС – чаще всего 10^{-8} – 10^{-9} метра.

Однако, ***растворы ВМС обладают и рядом отличий от гидрофобных коллоидов:***

1) гораздо более устойчивы;

2) образуются самопроизвольно, не требуя обязательного присутствия стабилизаторов;

3) для высаждения полимера из раствора электролит требуется в сотни раз больших количествах;

4) после высаждения полимера из раствора с помощью электролита осадок легко растворяется в чистом растворителе.

Долгое время эти особенности в свойствах растворов ВМС объяснялись высоким сродством дисперсной фазы к растворителю, что нашло отражение в первоначальном историче-

ски сложившемся названии растворов полимеров – **лиофильные золи**. На современном этапе, однако, доказано, что сольватация не единственная причина высокой термодинамической устойчивости растворов ВМС. **Истинная причина кроется в отсутствии поверхности раздела между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды.** Это приводит к выводу о том, что **растворы ВМС – гомогенные мономолекулярные системы термодинамически устойчивые и обратимые, которые большинство современных авторов относят к истинным растворам.** Частицами дисперсной фазы в них являются не мицеллы (как в лиофобных золях), а отдельные макромолекулы, по своим размерам сравнимые с мицеллами.

3. Нарушение устойчивости раствора ВМС

Наличие на поверхности молекулярных клубков электрической и сольватной оболочек является причиной агрегативной устойчивости растворов ВМС. Поэтому для нарушения их устойчивости необходимо не только нейтрализовать заряд, но еще нужно разрушить ее сольватную оболочку. Г. Кройт предложил общую схему для выделения ВМС из ДС (*схема Кройта*) (рис. 2).

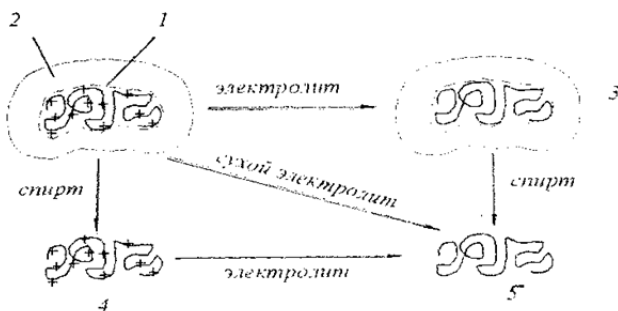


Рис. 2. Нарушение устойчивости раствора ВМС. Схема Кройта:

1 – заряженная макромолекула; 2 – сольватная оболочка макромолекулы; 3 – незаряженная сольватированная макромолекула; 4 – десольватированная заряженная макромолекула; 5 – незаряженная макромолекула без сольватной оболочки

По этой схеме нарушение устойчивости растворов ВМС можно достигнуть тремя способами:

1) сначала разрушают сольватную оболочку макромолекулы путем добавления десольватирующих веществ (спирт, ацетон и другие); затем добавляя электролит снижают величину заряда;

2) сначала добавляют электролит для снижения заряда частиц; затем приливают десольватирующее вещество;

3) добавляют сухой электролит в таком количестве, чтобы растворяясь он мог одновременно оказать десольватирующий эффект и снижать заряд частиц ДФ.

Схема Кройта не учитывает специфичность применяемого электролита или дегидрирующего средства, а только их действия – снятие заряда и водной оболочки.

По способности нарушать устойчивость водных растворов ВМС катионы и анионы образуют так называемые **лиотропные ряды ионов Гофмейстера**:

-ряд анионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$;

-ряд катионов $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$.

Считают, что в процессе нарушения устойчивости растворов ВМС более значительную роль играют анионы.

4. Структурообразование в растворах ВМС

При возникновении в растворах ВМС пространственной структуры образуются студни.

Студнеобразование – процесс появления и постепенного упрочнения в растворе ВМС пространственной сетки, состоящей из макромолекул. В этом процессе между макромолекулами образуются слабые (**водородные**) и сильные химические связи. Они возникают на любых участках макромолекул, где имеются функциональные группы, способные взаимодействовать с подобными группами соседних молекул. В результате образуется пространственная сетка, заполненная жидкостью.

На студнеобразование влияет ряд факторов.

1. Концентрация. С повышением концентрации ВМС возрастает частота столкновений и увеличивается количество связей в единице объема.

2. Форма и размер макромолекул. Макромолекула может образовать тем больше связей, чем более она распрямлена. Поэтому для студнеобразования необходимо создать такое условие, при котором макромолекулы не свертываются в клубок. Увеличение размера макромолекулы способствует процессу застудневания.

3. Температура. Повышение температуры оказывает отрицательное влияние на застудневание из-за возрастания интенсивности теплового движения отдельных участков макромолекул.

4. Время. С увеличением времени возрастает количество образующихся связей и происходит упрочнение пространственного каркаса.

5. Электролиты. Электролиты, способствующие набуханию, замедляют процесс застудневания и, наоборот, отрицательно влияющие на набухание электролиты ускоряют процесс образования студней. Влияние анионов электролитов на студнеобразование более существенное, чем влияние их катионов.

6. pH раствора. Влияние pH растворов ВМС на студнеобразование наиболее сильно сказывается в растворах полиэлектролитов. В растворах белков процесс образования студня идет быстрее при значениях pH, близких к изоэлектрической точке (ИЭТ). При $pH = pH_{ИЭТ}$ в макромолекуле возникают одинаковое количество противоположно заряженных ионизированных групп. Поэтому, несмотря на глобулярные формы макромолекул, возникает возможность образования максимального числа связей между ними.

5. Свойства студней

Студни обладают свойствами и твердого тела, и жидкости. Им характерны упругость, прочность структуры, эластичность и способность сохранять определенную форму.

Электропроводность студней близка к проводимости растворов ВМС, из которых они получены

Свойства студней во многом сходны со свойствами гелей. Они, подобно коллоидным системам, рассеивают свет. Однако имеются и принципиальные различия.

Следует помнить, что причина застудневания состоит в возникновении связей между отдельными макромолекулами ВМС. Поэтому студни являются *гомогенными системами*. Гели же образуются в результате взаимодействия коллоидных частиц и поэтому являются *гетерогенными*.

Студни в отличие от гелей, *не тиксотропны*. Это связано с тем, что в студнях пространственная сетка образована химическими связями, сильными или слабыми (водородными), а в гелях – межмолекулярными. Если химические связи окажутся разорванными в результате механического воздействия, то они уже не восстановятся, т.к. в местах разрыва изменится состав в результате взаимодействия с растворителем (сольватации). В некоторой степени тиксотропия может наблюдаться только у тех студней, для которых характерна малая прочность связей между молекулами.

Студни *обладают «памятью»* к тому, как они были получены. Например, если высушить при низкой температуре до одного и того же содержания влаги два студня, из которых один получен из разбавленного, а другой из концентрированного раствора желатина, и затем дать этим подсушенным студням снова набухнуть в воде, то первый студень набухнет гораздо больше, чем второй. Причина этого заключается в том, что при высушивании до известной степени в студнях сохраняется внутренняя структура, возникающая при их образовании.

В течение времени в студнях может происходить *синерезис* – процесс постепенного сжатия пространственной сетки студня с выделением жидкости. Жидкость, заполняющую сетку студня, часто называют *интермицеллярной*, ее можно условно разделить на две части: «свободную» и «связанную» (т.е. входящую в состав сольватных оболочек).

Связанная вода обладает особыми свойствами: большой плотностью, пониженной температурой замерзания (до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и

ниже) и т.д. Связанная вода студней играет большую роль в нашей жизни, т.к. присутствие ее в почве, растениях, во всех живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей. В человеческом организме доля связанной воды у младенца составляет ~70 %, а к старости снижается до 40 %, что и обуславливает появление морщин, складок, дряблой кожи. Таким образом. В человеческом организме синерезис идет достаточно медленно и скорость его индивидуальна.

Ярким примером синерезиса является выделение сыворотки при старении простокваши и изготовлении творога. Следует отметить, что при синерезисе вначале выделяется свободная вода, а затем, частично, связанная.

Отметим также, что низкомолекулярные вещества и ионы способны диффундировать в студни.

В заключение обратим внимание на то, что четкой границы между истинными и коллоидными системами нет. Существует **непрерывный ряд**: *механическая смесь – грубодисперсная система – лиофобная коллоидная система – лиофильная коллоидная система – растворы ВМС – растворы низкомолекулярных веществ.*

Закончив изучение раздела

«Растворы высокомолекулярных соединений»,

вы должны знать ответы на следующие вопросы:

1. Общая характеристика ВМС. Классификация.
2. Получение растворов ВМС. Набухание. Степень набухания.
3. Свойства растворов ВМС. Строение частицы ВМС в растворе.
4. Свойства растворов ВМС характерные лиофобным коллоидным растворам.
5. Свойства растворов ВМС, отличающие их от гидрофобных коллоидов.
6. Нарушение устойчивости растворов ВМС. Лиотропные ряды.

7. Структурообразование в растворах ВМС. Студнеобразование. Факторы, влияющие на студнеобразование.
8. Свойства студней. Синерезис.

Должны уметь:

1. Объяснить, почему растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми.
2. Привести аргументы, подтверждающие особенности растворов ВМС, их сходство и различия с растворами низкомолекулярных веществ и зольей.
3. Обосновать условия нарушения устойчивости растворов ВМС
4. Объяснить в чем состоит разница между гелями и студнями, гелеобразованием и студнеобразованием.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
2. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 2004. – 463 с.
3. Гельфман, М.И. Химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2008. – 480 с.
4. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2017. – 336 с.
5. Холохонова, Л.И. Учение о фазовых равновесиях / Л.И. Холохонова, Н.Е. Молдагулова. – Кемерово: КемТИПП, 2009. – 128 с.
6. Ковалевич, О.В. Коллоидная химия / О.В. Ковалевич. – Кемерово; КемТИПП, 2002. – 88 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| Предисловие..... | 3 |
| Раздел 1. Фазовые равновесия | 4 |
| 1. Основные понятия | 4 |
| 2. Правило фаз Гиббса | 6 |
| 3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах | 8 |
| 3.1. Диаграмма состояния воды | 9 |
| 3.2. Фазовые переходы в однокомпонентных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона..... | 10 |
| 4. Двухкомпонентные системы | 12 |
| 4.1. Равновесия жидкость-пар..... | 12 |
| 4.1.1. Давление насыщенного пара над раствором | 12 |
| 4.1.2. Состав раствора и состав пара. Закон Коновалова..... | 13 |
| 4.1.3. Диаграммы состояния | 14 |
| 4.1.4. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей..... | 19 |
| 4.2. Равновесия жидкость-жидкость | 22 |
| 4.2.1. Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов | 22 |
| 4.2.2. Системы из взаимно нерастворимых жидкостей | 24 |
| 4.3. Равновесия твердое вещество-жидкость | 25 |
| 4.3.1. Смеси, образующие простую эвтектику..... | 25 |
| 4.3.2. Построение диаграмм плавкости | 28 |
| 5. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями | 29 |
| Раздел 2. Коллоидно-дисперсные системы | 33 |
| 1. Общая характеристика. Удельная поверхность. Поверхностное натяжение | 33 |
| 2. Классификация коллоидно-дисперсных систем | 36 |
| 3. Лиофобные коллоидные растворы..... | 37 |
| 3.1. Методы получения коллоидных систем | 37 |
| 3.2. Очистка коллоидных систем..... | 38 |
| 3.3. Оптические свойства коллоидных систем..... | 39 |
| 3.4. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем..... | 42 |
| 3.5. Электрические свойства коллоидных систем | 44 |

| | |
|--|----|
| 3.5.1. Электрокинетические явления | 44 |
| 3.5.2. Пути образования и строение двойного электрического слоя | 45 |
| 3.6. Строение мицеллы гидрозоля | 47 |
| 3.7. Устойчивость коллоидных растворов | 49 |
| 3.8. Факторы устойчивости лиофобных коллоидно-дисперсных систем | 50 |
| 3.9. Коагуляция лиофобных зелей | 51 |
| 3.9.1. Правила коагуляции | 53 |
| 3.9.2. Концентрационная коагуляция | 53 |
| 3.9.3. Нейтрализационная коагуляция | 55 |
| 3.10. Теория устойчивости лиофобных зелей | 56 |
| 3.11. Защита коллоидных частиц | 56 |
| 4. Лиофильные коллоидные системы | 58 |
| 4.1. Классификация коллоидных ПАВ | 58 |
| 4.2. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ | 59 |
| 4.3. Разрушение лиофильной коллоидной системы | 62 |
| 4.4. Практическое применение коллоидных ПАВ | 62 |
| Раздел 3. Растворы высокомолекулярных соединений | 65 |
| 1. Получение растворов ВМС | 66 |
| 2. Свойства растворов ВМС | 67 |
| 3. Нарушение устойчивости раствора ВМС | 70 |
| 4. Структурообразование в растворах ВМС | 71 |
| 5. Свойства студней | 72 |
| Список рекомендуемой литературы | 76 |

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Юстратов Владимир Петрович

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.
КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.
РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Редактор *О.Б. Глушкова*
Технический редактор *О.П. Долгополова*
Художественный редактор *О.П. Долгополова*

ЛР № 020524 от 02.06.97
Подписано в печать 14.07.2017. Формат 60x84^{1/16}
Бумага типографская. Гарнитура Times New Roman
Уч.-изд.л. 4,9. Тираж 100 экз.
Заказ № 79.

Оригинал-макет изготовлен в лаборатории множительной техники
Кемеровского технологического института пищевой промышленности (университета)
650002, г. Кемерово, ул. Институтская, 7

ПЛД № 44-09 от 10.10.99
Отпечатано в лаборатории множительной техники
Кемеровского технологического института пищевой промышленности (университета)
650002, г. Кемерово, ул. Институтская, 7