

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к самостоятельной работе
для студентов бакалавриата направления 05.03.06*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2020**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра физической химии

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к самостоятельной работе
для студентов бакалавриата направления 05.03.06*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2020

УДК 544 (073)

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ: Методические указания для самостоятельной работы / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *О.В. Черемисина, Д.С. Луцкий*. СПб, 2020. 64 с.

Изложены общие требования к самостоятельной работе, сведения о лабораторном практикуме и темах практических занятий, приводятся примеры решения задач и задания для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Коллоидная химия».

Предназначены для студентов бакалавриата направления 05.03.06 «Экология и природопользование» профиля «Природопользование».

Научный редактор проф. *О.В. Черемисина*

Рецензент канд. химич. наук *М.Ю. Матузенко* (ФГБОУ ВО СПбГТИ (ТУ))

ВВЕДЕНИЕ

Изучение дисциплины **«Коллоидная химия»** предполагает формирование у студентов

- получение базовых теоретических основ, общих законов и закономерностей, определяющих свойства и устойчивость дисперсных систем, поверхностных явлений;

- формирование представлений в области поверхностных явлений: поверхностного натяжения, смачивания, адсорбции, электрокинетических явлений;

- приобретение навыков практического применения полученных знаний для определения условий образования и разрушения дисперсных систем, прогнозирования протекания процессов сорбции, электрокинетических явлений, способностей для самостоятельной работы.

В процессе изучения дисциплины студенты выполняют ряд лабораторных работ, которые составляют основу их практической подготовки.

Самостоятельная работа направлена на углубление и закрепление знаний, полученных на лекциях, а также выработку навыков самостоятельного приобретения новых, дополнительных знаний, подготовку к предстоящим учебным занятиям и промежуточному контролю.

Самостоятельная работа – обязательная и неотъемлемая часть учебной работы студента, направленная на:

- систематизацию, закрепление, углубление и расширение полученных теоретических знаний и практических умений;

- формирование умений использовать различные информационные источники: нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;

- развитие познавательных способностей, творческой инициативы, ответственности и организованности;

- развитие исследовательских умений.

Самостоятельная работа по дисциплине **«Коллоидная химия»** включает подготовку к лабораторным работам и изучение дополнительных материалов.

1. ТЕМАТИКА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Тематика разделов дисциплины, рекомендуемая для закрепления пройденного материала, представлена теоретическими вопросами и задачами для самостоятельного решения. Задачи студенты решают во внеаудиторное время. При затруднениях с решением задачи студент обращается за консультацией к преподавателю.

Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. При первом чтении следует стремиться к получению общего представления об излагаемых вопросах, а также отмечать трудные или неясные моменты. При повторном изучении темы необходимо освоить все теоретические положения и подходы к решению практических задач.

Для более эффективного запоминания и усвоения изучаемого материала, полезно иметь рабочую тетрадь (можно использовать лекционный конспект) и заносить в нее основные понятия, новые незнакомые термины и названия, математические зависимости и их выводы и т.п. Весьма целесообразно пытаться систематизировать учебный материал, проводить обобщение разнообразных фактов, сводить их в таблицы. Такая методика облегчает запоминание и уменьшает объем конспектируемого материала.

Изучая курс, полезно обращаться и к предметному указателю в конце книги и к глоссарию (словарю терминов). Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к промежуточной аттестации.

**1.2. ТЕМАТИКА РАЗДЕЛОВ ДИСЦИПЛИНЫ,
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПРОЙДЕННОГО
МАТЕРИАЛА**

Раздел 1. Классификация, молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем

1. Варианты классификации дисперсных систем.
2. Какие теоретические представления составляют основу оптических свойств дисперсных систем?
3. Какие свойства дисперсных систем относят к молекулярно-кинетическим?
4. Каково практическое применение теоретических представлений о молекулярно-кинетических свойствах дисперсных систем?
5. Какие физические параметры коллоидной системы входят в уравнение Эйнштейна-Смолуховского?

Раздел 2. Термодинамика дисперсных систем

1. Какой алгоритм действий необходим для экспериментального определения площади поперечного сечения функциональной группы, входящей в состав молекулы поверхностно-активного вещества?
2. Какие экспериментальные данные следует получить для определения длины углеводородного радикала молекулы поверхностно-активного вещества?
3. Как связаны понятия когезия, адгезия и смачивание?
4. Какое уравнение описывает капиллярные явления?
5. Какое явление называют капиллярной конденсацией?

Раздел 3. Адсорбция

1. Как сила межмолекулярного взаимодействия влияет на величину молекулярной адсорбции?
2. Какие экспериментальные данные следует иметь в наличии для установления значения константы равновесия процесса адсорбции?
3. Какова зависимость адсорбции от температуры?
4. Какова должна быть последовательность действий для экспериментального определения лимитирующей стадии адсорбции на поверхности раздела жидкой и твердой фазы?

5. Какие характеристики сорбента получают на основании изучения выходной кривой?

Раздел 4. Электрокинетические явления

1. Какие экспериментальные данные следует получить для установления знака заряда гранулы мицеллы?

2. Каким образом мицеллообразование влияет на растворимость веществ?

3. Каково практическое применение явлений электроосмоса и электрофореза?

4. Каков алгоритм действий для экспериментального установления величины электрокинетического потенциала?

5. Какие параметры влияют на величину электрокинетического потенциала?

Раздел 5. Устойчивость дисперсных систем

1. Какова последовательность действий, необходимых для установления величины порога коагуляции?

2. Каким образом величина электрокинетического потенциала влияет на устойчивость золя?

3. В чем заключается сущность процесса флокуляции?

4. Каково практическое применение метода флокуляции?

5. Какова последовательность действий при выборе флокулянта или коагулянта?

Тематика самостоятельной работы студента для углубленного изучения представлена в таблице 1.

Таблица 1

Тематика самостоятельной работы студента

№	Наименование раздела дисциплины	Тематика самостоятельной работы
1.	Классификация, молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем	Связь межмолекулярного взаимодействия и классификации коллоидных систем по интенсивности взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Диффузия. Оптические свойства

№	Наименование раздела дисциплины	Тематика самостоятельной работы
		дисперсных систем.
2.	Термодинамика дисперсных систем	Условие самопроизвольности процессов в коллоидных системах. Методы определения (экспериментальные или расчетные) поверхностного натяжения на границе раздела жидкость-газ, двух жидкостей, жидкость-твердое и газ-твердое. Связь адгезии, смачивания и капиллярных явлений. Применение явления адгезии и капиллярных явлений в технологиях защиты окружающей среды.
3	Адсорбция	Подходы к физико-химическому описанию сорбционных явлений. Постановка эксперимента для определения кинетических и термодинамических показателей сорбции. Применение сорбции в технологиях очистки газов и пром.стоков.
4	Электрокинетические явления	Методы определения величины электрокинетического потенциала. Применение электрокинетических явлений для водоподготовки. Связь величины электрокинетического потенциала и устойчивости дисперсных систем
5	Устойчивость дисперсных систем	Седиментационный анализ. Применение для технологии. Механизм действия коагулянтов и флокулянтов. Применение коагуляции/флокуляции в технологиях инженерной защиты.

Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. При первом чтении следует стремиться к получению общего представления об излагаемых вопросах, а также отмечать трудные или неясные моменты. При повторном изучении темы необходимо освоить все теоретические положения и подходы к решению практических задач.

Для более эффективного запоминания и усвоения изучаемого материала, полезно иметь рабочую тетрадь (можно использовать лекционный конспект) и заносить в нее основные понятия, новые незнакомые термины и названия, математические зависимости и их выводы и т.п. Весьма целесообразно пытаться систематизировать учебный материал, проводить обобщение разнообразных фактов, сводить их в таблицы. Такая методика облегчает запоминание и уменьшает объем конспектируемого материала.

Изучая курс, полезно обращаться и к предметному указателю в конце книги и к глоссарию (словарю терминов). Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к промежуточной аттестации.

1.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Раздел 1. Основы химической термодинамики

1. На каком законе термодинамики основано измерение теплового эффекта реакции?

2. Какие величины надо знать или экспериментально определить для установления теплового эффекта реакции?

3. Какова формулировка закона Гесса?

4. Каков алгоритм расчета теплового эффекта реакции, протекающей в водном растворе?

5. Какая формула отображает уравнение Кирхгофа в дифференциальной форме?

Раздел 2. Химическое равновесие

1. Каким признакам должна отвечать системы, находящаяся в состоянии равновесия?

2. Какая формула отображает уравнение изобары химической реакции?

3. Какую зависимость называют уравнением изотермы химической реакции?

4. Какова формулировка правила Ле-Шателье?

5. Какова формула химического потенциала неидеального раствора?

Раздел 3. Фазовые равновесия и свойства растворов

1. Какие параметры влияют на свойства гетерогенной однокомпонентной системы?

2. Как выглядит дифференциальная форма уравнения Клаузиуса-Клапейрона?

3. Что показывают линии ликвидуса и солидуса?

4. Возможно ли разделение компонентов азеотропной смеси методом простой перегонки?

5. Как при помощи диаграммы состояния определить состав равновесных фаз?

Раздел 4. Химическая кинетика

1. Что такое скорость реакции?

2. Каким уравнением описывается зависимость скорости процесса от концентрации реагирующих веществ?

3. Что показывает константа скорости реакции и от чего зависит ее величина?

4. Что такое порядок реакции?

5. Какими способами можно определить порядок и константу скорости реакции?

2. ПОДГОТОВКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Основная цель лабораторных занятий – связать теоретические знания с практической деятельностью.

Рекомендуется следующий порядок выполнения работ. В начале семестра группа студентов делится на команды по числу выполняемых в семестре лабораторных работ (используют подход «работа в группе»). График выполнения бригадами лабораторных работ студенты получают у преподавателя или могут ознакомиться

с ним на доске объявлений кафедры. Возможен индивидуальный подход. В этом случае студент получает от преподавателя персональное задание на выполнение лабораторного практикума. Тематика лабораторных работ приведена в таблице 2.

Таблица 2

Тематика лабораторных работ

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Тематика лабораторных работ
1	Классификация, молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем	Определение размеров частиц дисперсных систем турбидиметрическим методом
2	Термодинамика дисперсных систем	Исследование поверхности раздела фаз: раствор ПАВ - воздух
3	Сорбция	Исследование молекулярной адсорбции растворенного вещества из растворов на активированном угле
4		Исследование обменной адсорбции ионов
5	Электрокинетические явления	Получение лиофобных зольей
6	Устойчивость дисперсных систем	Определение порога коагуляции
7		Изучение коагуляции гидрозоля железа
8		Определение критической концентрации мицеллообразования

Студенты должны приходить на лабораторную работу заранее подготовленными. При подготовке к лабораторным работам необходимо ознакомиться с методическими указаниями к лабораторному практикуму и уяснить:

- цель работы;

- содержание работы;
 - правила техники безопасности;
 - порядок выполнения работы;
 - результаты, которые должны быть получены в процессе выполнения работы;
- требования к отчету по работе.

Перед выполнением лабораторной работы студенты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы в пределах данных методических указаний, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных. Образец протокола по каждой лабораторной работе приведен в **Учебно-методических разработках для проведения лабораторных занятий**.

После получения допуска студенты приступают к выполнению экспериментов. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в протокол. Он должен быть выполнен по возможности аккуратно, в протокол необходимо занести используемое оборудование, реактивы, все экспериментальные данные, концентрации использованных растворов и др. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю. Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Исправления, подтирки, корректор в протоколе не допускаются. Новые измерения должны заноситься ниже прежних, и опять подписываться преподавателем. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается, а лабораторная работа выполняется вновь.

3. РЕКОМЕНДАЦИИ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Отчет по лабораторной работе вместе с протоколом сдается преподавателю не позднее начала следующей лабораторной работы. Отчет должен быть оформлен в соответствии с

индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе и должен содержать следующие части:

- = название работы;
- = цель работы;
- = оборудование и используемые реактивы;
- = описание сущности работы и хода эксперимента;
- = экспериментальные данные;
- = обработка экспериментальных данных;
- = выводы.

Преподаватель проверяет отчет и может возвратить его для исправления ошибок либо для переделки лабораторной работы. Возврат отчета на исправление допускается не более двух раз и только в течение месяца со дня выполнения работы. По истечении этого срока, если отчет не принят, работа подлежит переделке с новым персональным заданием. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического и практического материала по защищаемой лабораторной работе.

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какую силу называют «внутреннее давление»?
2. От какого параметра зависит величина внутреннего давления?
3. Какую работу надо совершить для образования межфазной поверхности?
4. Какой вид энергии отвечает понятию «поверхностная энергия»?
5. Как определяется толщина поверхностного слоя по методу Гиббса?
6. По какой формуле вычисляют величину работы когезии?
7. Что называют явлением когезии?
8. Что называют явлением адгезии?
9. Работу адгезии необходимо затратить в равновесном изотермическом процессе для чего?
10. Какая математическая запись является уравнением Дюпре?
11. Какая величина описывает интенсивность смачивания?

12. Какая математическая формула является уравнением Юнга?

13. Как соотносится со значением «нуль» величина косинуса краевого угла при помещении капли воды на гидрофильную поверхность?

14. Над поверхностью какой формы давление пара жидкости выше?

15. Какая математическая формулы является уравнением Лапласа–Юнга для поверхности типа сфера?

16. Какая математическая формулы является уравнением Жюрена?

17. Как изменяет величину поверхностного натяжения при молекулярной адсорбции компонент, переходящий в поверхностный слой?

18. Каким уравнением определяется абсолютная величина адсорбции?

19. Каким уравнением определяется величина адсорбции по Гиббсу?

20. В какой концентрационной области справедлива изотерма адсорбции Генри?

21. Как влияет рост температуры процесса на величину адсорбции?

22. От каких параметров молекулы зависит величина предельной адсорбции?

23. Какова формулировка правила Дюкло-Траубе?

24. Какая математическая запись является уравнением Шишковского?

25. Какая математическая формула описывает уравнение Никольского?

26. Что такое ПОЕ?

27. Полная динамическая обменная емкость это что?

28. Какую функциональную группу содержит катионит средней силы?

29. Какие механизмы сорбция поверхностью кристалла принято выделять?

30. Чему равен заряд поверхности при изоэлектрической точке?

31. Каким уравнением связаны произведение растворимости и величина ИЭТ?
32. Где находится плоскость скольжения?
33. Где возникает электрокинетический потенциал?
34. Что называют электроосмосом?
35. Что называют явлением электрофореза?
36. Каким уравнением определяется линейная скорость электроосмоса?
37. Каким уравнением связаны объемная скорость электроосмоса и электрокинетический потенциал?
38. Каким уравнением определяется линейная скорость электрофореза?
39. Каким уравнением определяется величина среднего сдвига частицы?
40. Какое уравнение связывает величину коэффициента диффузии с размерами диффундирующих частиц?
41. По какой формуле вычисляют средний размер частиц?
42. Чем обусловлена седиментационная устойчивость золя?
43. Каким уравнением определяется скорость движения частицы при седиментации?
44. Какова математическая запись условия седиментационной устойчивости системы?
45. Какие ионы вызывают коагуляцию?
46. Какова математическая запись правила Шульце-Гарди?
47. По какой формуле вычисляют величину порога коагуляции?
48. Какая математическая запись является уравнением Релея?
49. По какой формуле согласно уравнению Релея вычисляют радиус частицы при известном показателе мутности?
50. Каково уравнение Бугера-Ламберта-Бера для турбидиметрического анализа?
51. По какой формуле рассчитывают размер частиц, определяемый при помощи ультрамикроскопа?

5. ТЕМАТИКА ЗАДАЧ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

5.1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Молекулярно-кинетическая теория, изучающая законы самопроизвольного движения молекул, рассматривает дисперсные системы как частный случай истинных растворов, т.е. дисперсионную среду как растворитель, а дисперсную фазу – как растворенное вещество.

Скорость диффузии выражается количеством вещества, проходящего в единицу времени через единицу площади поверхности, и в соответствии с первым законом Фика равна

$$\frac{dn}{Sd\tau} = -D \frac{dC}{dx},$$

где S – площадь поперечного сечения, через которую диффундирует вещество; n – количество вещества в молях; τ – время в сек.; dC/dx – градиент концентрации; D – коэффициент диффузии.

Величина коэффициента диффузии связана с размерами диффундирующих частиц уравнением Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_a},$$

где N_a – число Авогадро, η – вязкость среды, r – радиус условно-сферических диффундирующих частиц.

Для количественной оценки интенсивности теплового движения частиц используют уравнение среднего сдвига Эйнштейна

$$\Delta\bar{x}^2 = \frac{\tau RT}{3\pi r \eta N_a} = 2D\tau.$$

Средний радиус \bar{r} коллоидных частиц вычисляют по формуле:

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{CV}{\bar{N}d}}$$

где C – концентрация дисперсной фазы в системе, V – объём, в котором производился подсчёт частиц (оптически выделенный объём), \bar{N} – среднее число частиц в этом объеме, d – плотность вещества дисперсной фазы.

Скорость движения частицы при седиментации определяется уравнением

$$u_{\text{сед}} = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d_0) g}{\eta},$$

из которого можно выразить размер частицы в предположении её сферической формы:

$$r = \sqrt{\frac{9u\eta}{2g(d - d_0)}} = K\sqrt{u},$$

где $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(d - d_0)}}$ – величина постоянная для данной системы и условий опыта, и называемая постоянной Стокса.

Если за время τ частицы оседают на расстояние h , то при равномерном движении скорость седиментации $u_{\text{сед}} = h/\tau$, а $r = K\sqrt{h/\tau}$.

Распределение коллоидных частиц по высоте в состоянии равновесия подчиняется уравнению Лапласа:

$$\ln \frac{N_0}{N} = N_a \frac{mgh}{RT} \frac{(d - d_0)}{d},$$

где N_0 – число частиц в единице объема на исходном уровне, N – число частиц на высоте h , m – масса частицы, g – ускорение свободного падения, N_a – число Авогадро, d – плотность дисперсной фазы, d_0 – плотность дисперсионной среды.

В дисперсных системах наблюдаются явления рассеяния света и поглощения света, от которых зависит мутность и окраска коллоидных растворов. Эти явления также лежат в основе ряда методов определения размеров, концентрации и формы коллоидных частиц.

Уравнение Рэлея может быть использовано для определения размеров частиц формы, близкой к сферической, если их радиус R не превышает $0,1\lambda$ длины волны падающего света. Уравнение Рэлея определяет интенсивность рассеянного света от размера частиц, угла рассеяния и длины волны падающего света:

$$I = I_0 \left(F \frac{CV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right),$$

где I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность рассеянного света, C – концентрация частиц в единице объёма, V – объём частицы, λ – длина волны падающего света, r – расстояние частицы от источника света (оптический путь), β – угол рассеяния; F – функция показателей преломления дисперсной и дисперсионной среды:

$$F = \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_0^2},$$

где n_1 , n_0 – показатели преломления дисперсной и дисперсионных фаз, соответственно.

Из уравнения Рэлея радиус частицы равен:

$$R = \left(\frac{3}{4} \frac{\mu \lambda^4}{\pi C F} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где C – концентрация взвешенных частиц, μ – мутность системы,

$$\mu = \frac{I}{I_0}.$$

По величине мутности можно оценить концентрацию частиц золя (при условии постоянства их размера):

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1},$$

где h_1 и h_2 – высота столбов жидкостей, обеспечивающая равную освещенность полей в окуляре нефелометра, или, при постоянной концентрации частиц дисперсной фазы, их размер:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{h_2}{h_1}.$$

Уравнение Рэлея применимо только для золь, не поглощающих свет дисперсных систем при очень низких концентрациях дисперсной фазы.

Для дисперсных сред, не удовлетворяющих уравнению Рэлея, используют турбидиметрические измерения интенсивности проходящего через дисперсную среду света. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, поэтому для дисперсных сред закон Бугера–Ламберта–Бера связывает мутность среды с кажущейся оптической плотностью:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K' \frac{Cld^3}{d^4 + \alpha\lambda^4},$$

где d – средний диаметр поглощающих свет частиц; K' и α – константы, зависящие от метода измерения и природы суспензии; λ – длина волны; l – толщина поглощающего слоя; C – концентрация определяемого вещества; I_0 и I – интенсивность потока света – падающего и прошедшего через исследуемый раствор, соответственно.

При постоянных значениях среднего диаметра частиц d , характера суспензии K' и α , длины волны λ

$$\lg \frac{I_0}{I} = KIC \text{ или } D = KIC,$$

где K – молярный коэффициент мутности.

Закон Бугера–Ламберта–Бера позволяет оценить концентрацию дисперсной фазы, сравнивая оптические плотности

испытуемого и стандартного раствора с известной концентрацией частиц. При равной толщине слоя справедливо отношение:

$$\frac{D}{D_{\text{ст}}} = \frac{C}{C_{\text{ст}}}.$$

Явление рассеяния света используют также для определения размера частиц с помощью ультрамикроскопа. Для этого подсчитывают среднее число частиц N в объеме V поля зрения микроскопа и, зная массовую концентрацию золя C , а также плотность дисперсной фазы d , вычисляют средний радиус частиц по формуле

$$r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi Nd}}.$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определить размер коллоидных частиц гидроксида железа (III) в воде, если при 20°C средний сдвиг за 4 с равен $13,1 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воды $0,01$ П.

Решение. Средний сдвиг частицы определяется уравнением

$$\Delta \bar{x}^2 = \frac{RT\tau}{N_a 3\pi\eta r},$$

откуда размер коллоидной частицы равен

$$r = \frac{RT\tau\Delta \bar{x}^2}{3\pi\eta N_a} = \frac{8,31 \cdot 293 \cdot 3,5}{3 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ м.}$$

Пример 2. В дисперсной системе со средним радиусом частиц $r_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ см высота столба в нефелометре $h_1 = 5,8$ см, тогда как в исследуемом золе того же состава и равной концентрацией частиц одинаковая освещенность поля в нефелометре достигается при высоте столба $h_2 = 3,4$ см. Определить средний радиус частиц r_2 в этом золе.

Решение. Соотношение высот столба жидкости пропорционально соотношению размеров частиц:

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{r_1^3}{r_2^3},$$

отсюда средний радиус частиц золя

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{r_1^3 h_1}{h_2}} = 1 \cdot 10^{-7} \sqrt[3]{\frac{5,8}{3,4}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

Пример 3. Оптическая плотность стандартной суспензии с концентрацией частиц 20 г/м^3 равна $0,34$, а испытуемого коллоидного раствора $0,28$. Определить концентрацию частиц этого раствора.

Решение.

$$\frac{D}{D_{\text{ст}}} = \frac{C}{C_{\text{ст}}},$$

следовательно,

$$C = C_{\text{ст}} \frac{D}{D_{\text{ст}}} = 20 \cdot \frac{0,28}{0,34} = 16,47 \text{ г/м}^3.$$

Пример 4. При исследовании с помощью ультрамикроскопа золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в поле микроскопа объёмом $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3$ среднее число частиц оказалось равным 5 . Концентрация золя равна $0,1 \text{ мг/л}$, а плотность дисперсной фазы $5,2 \text{ г/см}^3$. Определить средний радиус частиц.

Решение. Средний радиус частиц вычислить по формуле:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi Nd}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 3,14 \cdot 5 \cdot 5,2}} = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ см.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. Определить размер частиц дыма хлорида аммония в воздухе, если при 273 К средний сдвиг за 5 с равен $10,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Вязкость воздуха $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ П}$.

2. Определить размер коллоидных частиц гидроксида железа (III) в воде, если при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ средний сдвиг за 4 с равен $13,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Вязкость воды $0,01 \text{ П}$.

3. Определить размер частиц эмульсии соснового масла в воде. При 15°C средний сдвиг за 1 с равен $0,26 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воды 0,012 П.

4. Определить размер частиц пыли в воздухе металлургического завода, если при 25°C средний сдвиг за 5 с равен $5,2 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воздуха $1,7 \cdot 10^{-4}$ П.

5. Определить крупность слива сгустителя, если при 25 °C средний сдвиг частиц за 10 с равен $4,8 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость раствора $8,9 \cdot 10^{-3}$ П.

6. Вычислить число Авогадро по следующим данным: для частиц гуммигута радиусом $1 \cdot 10^{-6}$ см при температуре 25 °C средний сдвиг в воде за 4 с равен $13,1 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воды 0,01 П.

7. Для частиц золя золота радиусом $2,9 \cdot 10^{-6}$ см при температуре 20°C за 3 с средний сдвиг в воде составил $6,6 \cdot 10^{-6}$ см. Вязкость воды равна 0,01 П. Вычислить число Авогадро.

8. За 16 с средний сдвиг частиц гидроксида железа (III) радиусом $1 \cdot 10^{-6}$ см в воде (вязкость 0,01 П) при 293 К составил $26,2 \cdot 10^{-4}$ см. Вычислить число Авогадро.

9. Средний сдвиг частиц дисперсной фазы в воздухе примерно в 8 раз больше чем в воде. Вычислить вязкость воздуха, принимая вязкость воды равной 0,01 П.

10. Вычислить диаметр частиц золя золота в воде, если при температуре 25 °C за 60 с средний сдвиг составил $10,6 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость среды 0,01 П.

11. Размер коллоидных частиц сульфата бария в водной среде анализируемого и стандартного растворов одинаков. Определить концентрацию сульфата бария в анализируемом растворе, если при равной мутности высота его слоя в нефелометре равна 2,7 см, а высота столба стандартного раствора 0,8 см. Стандартная суспензия содержит $6,5 \cdot 10^{-4}$ г/л BaSO_4 .

12. При одинаковой концентрации коллоидных частиц гидроксида железа (III) равная освещенность поля в окуляре нефелометра достигается при высоте столба анализируемого раствора 2,5 см и высоте столба стандартного раствора 1,5 см.

Средний радиус частиц в стандартном растворе равен 10^{-7} см. Вычислить средний радиус частиц в растворе анализируемом.

13. При исследовании с помощью ультрамикроскопа слива сгустителя красных шламов, дисперсная фаза которых в основном представлена оксидом железа (III), среднее число частиц в объёме $1,2 \cdot 10^{-12}$ см³ оказалось равным 5. Плотность дисперсной фазы равна $5,2$ г/см³, а массовая концентрация $0,1$ мг/л. Определить средний диаметр частиц.

14. При исследовании с помощью ультрамикроскопа слива сгустителя пульпы гидроксида алюминия среднее число частиц в поле объёмом $1,5 \cdot 10^{-12}$ см³ оказалось равным 6. Определить средний диаметр частиц, если их плотность $2,4$ г/см³, а массовая концентрация 25 мг/л.

15. При исследовании эмульсии соснового масла в воде методом поточной ультрамикроскопии в объёме $1,33 \cdot 10^{-5}$ см³ среднее число частиц равно 50. Определить средний диаметр этих частиц, если их плотность $d = 0,9$ г/см³, а концентрация $C = 2,5 \cdot 10^{-2}$ мг/л.

16. Определить концентрацию золя метиленового синего, применяемого для определения удельной поверхности, если оптическая плотность этого золя равна $0,48$, а стандарт, содержащий 60 г/м³, имеет оптическую плотность $0,55$.

17. Определить концентрацию суспензии сульфата бария, оптическая плотность которой равна $0,68$, если стандарт концентрацией $0,002$ % по массе имеет оптическую плотность $0,58$.

18. Определить концентрацию суспензии сульфата свинца, оптическая плотность которой равна $0,32$, если оптическая плотность стандартной суспензии с концентрацией $1,5$ мг/л равна $0,54$.

19. Определить концентрацию SiO₂ в водной суспензии, оптическая плотность которой равна $0,22$, а стандартная суспензия концентрацией $1,5 \cdot 10^{-2}$ % по массе имеет оптическую плотность $0,48$.

20. Определить концентрацию гидроксида алюминия в сливе сгустителя, если оптическая плотность его $0,28$, а стандартная суспензия концентрацией 20 г/м³ имеет оптическую плотность $0,34$.

5.2. ТЕРМОДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют как с молекулами одной фазы, так и с молекулами другой фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил не равна нулю и направлена внутрь той фазы, с которой взаимодействие больше. Таким образом, возникает поверхностное натяжение σ , стремящееся сократить поверхность.

Поверхностное натяжение можно представить как энергию переноса молекул из объёма тела на поверхность: $\Delta G_s = \sigma s$ или как работу образования единицы поверхности: $W = \sigma \Delta s$. Поверхностное натяжение – это частная производная от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности (при постоянных температуре, давлении и количестве вещества компонентов):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{p, T, n_i}$$

Отсюда следует, что поверхностное натяжение есть энергия Гиббса, приходящаяся на единицу поверхности.

Поскольку поверхностное натяжение определяется энергией, приходящейся на единицу площади, его единицами измерения являются $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

В настоящее время не существует строгих методов определения удельной поверхностной энергии на границе твёрдого тела, т.е. $\sigma_{\text{гт}}$ и $\sigma_{\text{жт}}$, поэтому чаще прибегают к косвенным методам, основанным на определении работы межмолекулярных сил в соприкасающихся фазах, зависящей от величины соответствующих σ . К ним относятся работа когезии и работа адгезии.

Силы когезии – это силы межмолекулярного взаимодействия внутри одной фазы, а работа когезии (W_c) – та работа, которую надо затратить на разрыв однородной объёмной фазы, отнесенная к единице площади разрыва. Для жидкости, окруженной газовой фазой, величину работы когезии вычисляют по формуле:

$$W_c = 2\sigma_{\text{гж}}$$

Силы адгезии – это силы взаимодействия между молекулами, находящимися в разных фазах, а работа адгезии (W_a) – работа, которую надо затратить на разрыв двух соприкасающихся фаз, также отнесенная к единице площади разрыва. Для поверхности «твердое – жидкость», для которой разрыв двух соприкасающихся фаз приводит к образованию новых поверхностей этих фаз с газообразной средой, работу адгезии вычисляют по формуле:

$$W_a = \sigma_{гг} + \sigma_{гж} - \sigma_{жг}.$$

Для поверхности «жидкость (1) – жидкость (2)» при тех же условиях разрыва:

$$W_a = \sigma_{гж_1} + \sigma_{гж_2} - \sigma_{ж_2ж_1}.$$

Удельная поверхностная энергия (или поверхностное натяжение) на границе неассоциированной жидкости с воздухом или собственным паром, с увеличением температуры уменьшается. При температурах, далеких от критической (т.е. $T \ll T_{кр}$), зависимость $\sigma = f(T)$ является линейной и подчиняется уравнению:

$$\sigma_2 = \sigma_1 - \gamma \cdot (T_2 - T_1),$$

где: γ – температурный коэффициент поверхностного натяжения, практически не зависящий от температуры T ; σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение, соответственно, при температурах T_1 и T_2 .

Для определения температурной зависимости поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) можно воспользоваться также уравнением Этвеша:

$$\sigma = \frac{K(T_{кр} - T)}{M/d} \cdot 10^{-3},$$

где: σ – поверхностное натяжение (н/м или Дж/м²) при температуре T ; K – коэффициент Этвеша; M – молярная масса жидкости, г/моль; d – плотность жидкости при температуре T , г/см³; $T_{кр}$ – критическая температура.

Смачивание – это явление, наблюдаемое на границе раздела трех соприкасающихся фаз и характеризующееся краевым углом смачивания. Линия, все точки которой принадлежат одновременно всем трём фазам, называется периметром смачивания. Краевой угол смачивания и – равновесный угол, образованный поверхностью твердой фазы и касательной к поверхности двух других соприкасающихся фаз в точке, принадлежащей периметру смачивания.

Наибольшее практическое значение явление смачивания имеет на границе «твердое–жидкость–газ» (флотация, капиллярные явления и др.). Для этого случая уравнение Дюпре–Юнга:

$$W_a = \sigma_{гж} (1 + \cos \theta),$$

где W_a – работа адгезии на границе «твердое–жидкость».

Краевой угол смачивания измеряется через жидкую фазу и определяется по уравнению Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{гг} - \sigma_{жг}}{\sigma_{гж}}.$$

Явление смачивания приводит к искривлению поверхности раздела на границах «газ-жидкость», что является причиной капиллярных явлений. Суть капиллярных явлений заключается в том, что давление в двух объемных фазах, разделённых искривлённой поверхностью, в состоянии равновесия различно, причём, независимо от агрегатного состояния фаз, давление с вогнутой стороны поверхности раздела всегда больше, чем с выпуклой. Возникающая разность давлений ΔP называется капиллярным давлением.

$$\Delta P = P_\alpha - P_\beta,$$

где P_α – давление в фазе с вогнутой стороны поверхности раздела; P_β – давление в фазе с выпуклой стороны поверхности раздела.

Капиллярное давление зависит от радиуса кривизны (R) поверхности раздела фаз и вычисляется по уравнению Лапласа–Юнга, которое для поверхности с постоянным радиусом кривизны (сфера или сферический сегмент) имеет вид:

$$\Delta P = 2\sigma/R,$$

а для эллипсоидной поверхности с главными радиусами кривизны R_1 и R_2

$$\Delta P = \sigma(1/R_1 + 1/R_2).$$

Важным следствием явления смачивания и наличия капиллярного давления является поднятие (или опускание) жидкости, граничащей с газообразной фазой и находящейся в капилляре, т.е. узкой трубке из твёрдого материала, опущенной в объём жидкой фазы. Высоту поднятия (или опускания) жидкости в капилляре определяют по уравнению Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma_{ГЖ} \cos\theta}{rg(d_{ж} - d_{г})},$$

где r – радиус капилляра; м; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$; $d_{ж}$ и $d_{г}$ – плотность жидкой и газообразной фазы, соответственно, кг/м^3 .

Если материал капилляра является частично гидро(лио)фильным ($\cos\theta > 0$), то $h > 0$ и имеет место поднятие жидкости в капилляре. Если материал капилляра частично гидро(лио)фобен ($\cos\theta < 0$), то $h < 0$ и имеет место опускание жидкости в капилляре.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 5. Рамка Дюпре представляет собой прямоугольную рамку, одна из сторон которой является подвижной.

В рамку заключена плёнка жидкости, обе плоскости которой граничат с газообразной фазой (рис. 1).

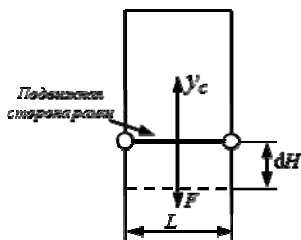


Рис. 1. Рамка Дюпре

К подвижной стороне рамки приложена внешняя сила F , равная суммарной силе поверхностного натяжения σ_c , действующей по всей длине L подвижной стороны рамки. Действующая внешняя сила F термодинамически обратимо (движущая сила равна противодействующей) растягивает плёнку жидкости на расстояние dH . Следует определить движущую силу ($F = \sigma_c$), растягивающую плёнку хлороформа, заключённого в рамку Дюпре, длина подвижной стороны которой $L = 10$ см, если работа когезии хлороформа (W_c) при 20°C равна $54,28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Решение. Работа, совершаемая движущей силой $dW = FdH$, равна работе увеличения площади поверхности «хлороформ – газ» на величину $2LdH$ (множитель 2 обусловлен тем, что плёнка является двусторонней). Работа на увеличение поверхности раздела фаз (W_S) равна $dW_S = \sigma_{гж}2LdH = W_cLdH$ (т.к. $2\sigma_{гж} = W_c$), т.е. равна работе когезии. Из равенства работ $dW = dW_S$ следует: $F = W_cL = 54,28 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 5,428 \cdot 10^{-3}$ н.

Пример 6. На плоскую поверхность «вода – воздух» площадью $5 \cdot 10^{-3}$ м² помещена капля октана сферической формы радиусом 0,5 см. Поверхностное натяжение октана равно $21,78 \cdot 10^{-3}$ н/м, а работа адгезии на границе «октан – вода» составляет $43,53 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Так как обе жидкости нерастворимы друг в друге, а плотность октана меньше, чем воды, капля октана растечётся по поверхности воды, покрывая её непрерывным тонким слоем. Определить изменение поверхностной энергии системы при растекании капли. На основании полученного результата объяснить причину растекания капли. Условие задачи проиллюстрировано рис. 2.

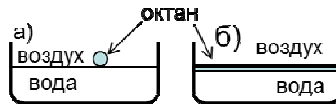


Рис. 2. Иллюстрация к примеру 6. Растекание капли октана.

Решение. 1. Введём следующие обозначения: вода – Ж₁; октан – Ж₂; воздух – Г; площадь поверхности «вода-воздух» до

растекания капли октана – $S_{\text{пов}}$; радиус капли – R ; поверхностная энергия на границе раздела фаз «воздух-вода» – $E_{\Gamma\text{Ж}_1}$, «воздух-октан» – $E_{\Gamma\text{Ж}_2}$, «вода-октан» – $E_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2}$; поверхностное натяжение октана $\sigma_{\Gamma\text{Ж}_2} = 21,78 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} = 21,78 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Площадь поверхности капли октана = $4\pi R^2$.

2. Выразить величину поверхностной энергии системы до растекания капли:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{\Gamma\text{Ж}_1} + E_{\Gamma\text{Ж}_2} = S_{\text{пов}}\sigma_{\Gamma\text{Ж}_1} + 4\pi R^2\sigma_{\Gamma\text{Ж}_2} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\Gamma\text{Ж}_1} + 4 \cdot 3,14 \cdot (0,5 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 \cdot 21,78 \cdot 10^{-3} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\Gamma\text{Ж}_1} + 6,84 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

3. Выразить величину поверхностной энергии системы после растекания капли:

$$\begin{aligned} E_2 &= E_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2} + E_{\Gamma\text{Ж}_2} = S_{\text{пов}}\sigma_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2} + S_{\text{пов}}\sigma_{\Gamma\text{Ж}_2} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2} + 5 \cdot 10^{-3} \cdot 21,78 \cdot 10^{-3} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2} + 108,9 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

4. Выразить изменение поверхностной энергии системы после растекания капли октана:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{пов}} &= E_2 - E_1 = 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2} + 108,9 \cdot 10^{-6} - \\ &- 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\Gamma\text{Ж}_1} + 6,84 \cdot 10^{-6} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3}(\sigma_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2} - \sigma_{\Gamma\text{Ж}_1}) + 102,06 \cdot 10^{-6} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3}(\sigma_{\Gamma\text{Ж}_2} - W_a) + 102,06 \cdot 10^{-6} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3}(21,78 \cdot 10^{-3} - 43,53 \cdot 10^{-3}) + 102,06 \cdot 10^{-6} = -6,69 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

При растекании капли октана по поверхности воды имеет место убыль поверхностной энергии системы ($\Delta E_{\text{пов}} < 0$), и, следовательно, уменьшение термодинамических потенциалов G и A , что служит признаком самопроизвольности процесса растекания капли. Неполарная фаза - октан стремится увеличить площадь контакта с близкой ей по полярности неполярной фазой – воздухом.

Пример 7. Частично гидрофильное твёрдое тело ($\theta \neq 0$) кубической формы плавает на плоской поверхности «вода – воздух» таким образом, что периметр смачивания проходит по ребрам верхней грани куба, как показано на рис. 3. Требуется определить длину ребра куба d (мм), исходя из перечисленных ниже условий: поверхностное натяжение $\sigma_{гж} = 73 \cdot 10^{-3}$ н/м; плотность воды $d_{ж} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность твёрдого $d_{т} = 7 \cdot 10^3$ кг/м³; краевой угол смачивания $\theta = 45^\circ$; гидростатическим давлением слоя воды высотой h на нижнюю грань твёрдого можно пренебречь.

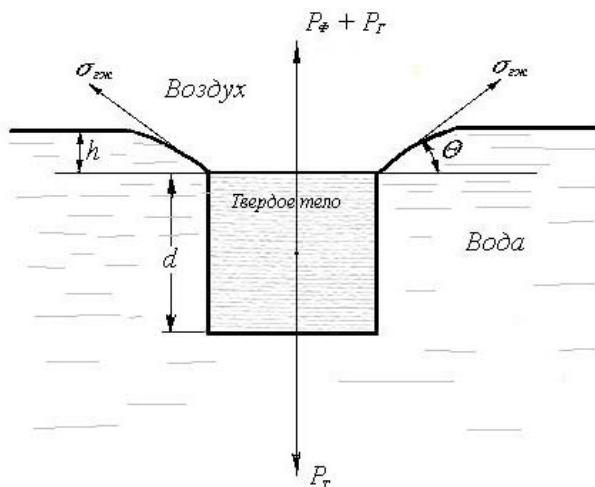


Рис. 3. Условие плавания гидрофильного твёрдого тела

Решение. 1. Максимальный размер плавающей твёрдой границы найти из условия равновесия всех сил, действующих на частицу, по направлению её отрыва от плоской поверхности «вода – воздух», т.е. по вертикали:

– силы тяжести частицы:

$$F_{т} = Vgd_{т} = d^3 \cdot 9,81 \cdot 7 \cdot 10^3 = 68,67 \cdot 10^3 d^3 \text{ (Н)},$$

где $V = d^3$ – объём частицы, $g = 9,81$ м/с²;

– силы гидростатического давления на нижнюю грань частицы (без учёта давления слоя воды высотой h):

$$F_{\Gamma} = Vgd_{\text{ж}} = 9,81 \cdot 10^3 d^3 \text{ (Н)};$$

– сила, обусловленная наличием поверхностного натяжения на границе «вода-воздух»:

$$F_{\text{пн}} = P\sigma_{\text{гж}} \sin\theta = 4d \cdot 73 \cdot 10^{-3} \sin 45^\circ = 204,4 \cdot 10^{-3} d \text{ (Н)},$$

где $P = 4d$ – периметр смачивания.

2. Из условия равновесия сил, действующих по направлению отрыва частицы: $F_{\text{пн}} + F_{\Gamma} = F_{\text{т}}$, найти искомое значение длины ребра частицы кубической формы:

$$204,4 \cdot 10^{-3} d + 9,81 \cdot 10^3 d^3 = 68,67 \cdot 10^3 d^3;$$

$$d = \sqrt{\frac{204,4 \cdot 10^{-3}}{(68,67 - 9,81) \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{3,47 \cdot 10^{-6}} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

Пример 8. В воду вертикально погружена часть капиллярной трубки, выполненной из частично гидрофильного твёрдого тела ($\theta < 90^\circ$). Высота поднятия воды в капилляре $h = 1,5$ см (рис. 4). Определить величину капиллярного давления, если плотность воды $d(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а плотностью воздуха можно пренебречь.

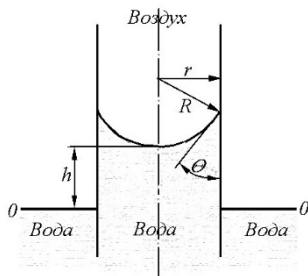


Рис. 4. Равновесное состояние капиллярного поднятия жидкости: r – радиус капилляра, R – радиус кривизны мениска в капилляре, θ – краевой угол смачивания

Решение. Метод 1. На уровне "0", отвечающем плоской поверхности, давление в контактирующих фазах одинаково и равно P_0 как внутри, так и снаружи капиллярной трубки. На уровне мениска «h» давление со стороны водной фазы ($P_{\text{водн.}}$) меньше, чем со стороны воздушной фазы ($P_{\text{возд.}}$), т.к. давление в фазе со стороны выпуклой поверхности раздела меньше, чем давление в фазе со стороны вогнутой поверхности раздела. Таким образом, капиллярное давление $\Delta P = P_{\text{возд.}} - P_{\text{водн.}}$.

На нулевом уровне в водной фазе внутри капилляра давление P_0 должно быть уравновешено гидростатическим давлением столба воды высотой h (P_{Γ}) и давлением воды в капилляре $P_{\text{воды}}$:

$$P_0 = P_{\Gamma} + P_{\text{воды}};$$

$$P_{\Gamma} = \frac{mg}{S} = \frac{Shd_{\text{H}_2\text{O}}g}{S} = d_{\text{H}_2\text{O}}gh = 10^3 \cdot 9,81 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} = 147,15 \text{ Па},$$

где m – масса воды в капилляре, S – площадь сечения капилляра, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$.

Если плотностью воздуха пренебречь, т.е. пренебречь давлением столба воздуха высотой h , то давление на нулевом уровне в воздушной фазе $P_0 = P_{\text{возд.}}$.

Окончательно:

$$\Delta P = P_{\text{возд.}} - P_{\text{водн.}} = P_0 - P_0 + P_{\Gamma} = P_{\Gamma} = 147,15 \text{ Па}.$$

Метод 2. Так как радиус кривизны R сферической поверхности, проведенный из точки пересечения касательной к этой поверхности, перпендикулярен касательной, то в соответствии с геометрическим построением (рис. 4) $\cos\theta = r/R$.

Подставив полученное выражение для $\cos\theta$ и уравнение Лапласа-Юнга $\Delta P = 2\sigma/R$ в формулу Жюрена $h = \frac{2\sigma_{\Gamma\text{Ж}} \cos\theta}{rg(d_{\text{ж}} - d_{\Gamma})}$, и пренебрегая плотностью воздуха d_{Γ} , получим:

$$h = \frac{2\sigma_{\Gamma\text{Ж}} \cos\theta}{rg(d_{\text{ж}} - d_{\Gamma})} = \frac{2\sigma_{\Gamma\text{Ж}}r}{rgd_{\text{H}_2\text{O}}R} = \frac{\Delta P}{gd_{\text{H}_2\text{O}}},$$

следовательно

$$\Delta P = d_{\text{H}_2\text{O}}gh = P_r = 147,15 \text{ Па.}$$

Пример 9. Вертикально установленная капиллярная трубка с внутренним диаметром $3 \cdot 10^2$ мкм нижним концом погружена в воду на глубину $h = 3$ см, а верхним соединена с сосудом, в котором поддерживается избыточное давление. Определить, при каком давлении в сосуде будет происходить отрыв пузырька воздуха от нижнего конца капилляра. Радиус кривизны (R) поверхности пузырька в момент его отрыва равен радиусу капилляра. Поверхностное натяжение $\sigma_{\text{гж}} = 72 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды $d_{\text{ж}} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, а плотностью воздуха ($d_{\text{г}}$) можно пренебречь.

Решение. Пузырек воздуха оторвётся, когда давление в сосуде (P) станет равным сумме гидростатического давления столба воды высотой h и капиллярного давления, действующего у поверхности пузырька:

$$P = hd_{\text{ж}}g + 2\sigma_{\text{гж}}/R = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^3 \cdot 9,81 + (2 \cdot 72 \cdot 10^{-3}) / (1,5 \cdot 10^{-4}) = 1524 \text{ Па.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

21. Можно представить, что в прямоугольной рамке заключена мыльная пленка жидкости (водный раствор мыла), обе плоскости которой граничат с воздухом. Прямоугольная рамка имеет одну подвижную сторону, (такая рамка называется рамкой Дюпре, см. рис. 1.). Удельная поверхностная энергия на границе «мыльная жидкость – воздух» $\sigma_{\text{гж}} = 32,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а длина подвижной стороны рамки равна 5 см. Какую внешнюю силу надо приложить к этой стороне, чтобы растягивать пленку в условиях термодинамически обратимого процесса (т.е. при условии равенства движущей и противодействующей сил)?

22. В рамке Дюпре (рис. 1) заключена двухсторонняя пленка хлороформа, граничащая с воздухом. Работа когезии хлороформа равна $53,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². К подвижной стороне рамки Дюпре приложена внешняя сила, равная $4,07 \cdot 10^{-3}$ Н и растягивающая пленку внутри рамки в условиях термодинамически обратимого процесса. Какова в этих условиях должна быть длина подвижной стороны рамки Дюпре?

23. В рамке Дюпре (рис. 1) заключена двухсторонняя пленка толуола, граничащая с воздухом. Работа адгезии на границе «толуол-вода» равна $64,05 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², поверхностное натяжение воды $71,15 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а удельная поверхностная энергия на границе толуол-вода равна $34,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Длина подвижной стороны рамки Дюпре равна 2,5 см. Какую внешнюю силу надо приложить к этой стороне, чтобы растягивать пленку в условиях термодинамически обратимого процесса?

24. Какова работа адгезии на границе «вода-октан», если удельная поверхностная энергия воды на границе с воздухом равна $72,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а сила, растягивающая пленку октана, заключённую в рамке Дюпре (см. рис. 1) с подвижной стороной длиной 10 см, в условиях термодинамически обратимого процесса, равна $4,36 \cdot 10^{-3}$ Н? Удельная поверхностная энергия на границе «толуол-вода» равна $34,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Удельная поверхностная энергия на границе «октан-вода» при той же температуре равна $51,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

25. В рамке Дюпре (см. рис. 1) заключена мыльная плёнка жидкости при температуре окружающей среды 20°C. Длина подвижной стороны рамки 15 см. Сила, растягивающая пленку в условиях термодинамически обратимого процесса, равна $17,2 \cdot 10^{-3}$ Н. Чему равна удельная поверхностная энергия ($\sigma_{гж}$) на поверхности «мыльная плёнка-воздух» при температуре 60°C, если температурный коэффициент поверхностного натяжения равен $0,11 \cdot 10^{-3}$ Н/м·К?

26. При 10°C поверхностное натяжение воды и гексана соответственно равно $74,22 \cdot 10^{-3}$ Н/м и $19,51 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а удельная поверхностная энергия на границе «вода-гексан» при той же температуре $51,25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Определить работу когезии воды и гексана, а также работу адгезии этих жидкостей при той же температуре. Сделать вывод об интенсивности поля молекулярных сил каждой из этих жидкостей.

27. При 20°C работа адгезии на границе «вода-октан» равна $145,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а удельная поверхностная энергия на границе «вода-октан» при той же температуре равна $50,98 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Определить поверхностное натяжение октана.

28. При 30°C работа адгезии на границе «вода-хлороформ» равна $65,64 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а на границе «вода-бензол», соответственно, $65,54 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. В этих условиях удельная поверхностная энергия на границе «вода-хлороформ» равна $31,39 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а на границе «вода-бензол» $33,1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Поверхностное натяжение бензола равно $27,49 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Определить работу когезии хлороформа.

29. При 30°C работа когезии воды и бензола на границе с воздухом составляет, соответственно, $142,3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ и $66,2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а работа адгезии этих жидкостей $65,54 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Какова величина удельной поверхностной энергии на границе «вода-бензол»?

30. На плоскую поверхность «вода-воздух», площадь которой $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, помещена капля октана сферической формы радиусом 1 см. Поверхностное натяжение октана $\sigma_{\text{гж}} = 21,78 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Капля октана растеклась по поверхности воды, покрыв её непрерывным слоем. Работа адгезии на границе «октан-вода» равна $43,53 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Определить изменение поверхностной энергии при растекании капли. На основании полученного результата объяснить причину растекания капли октана по поверхности.

31. Частично гидрофильное твёрдое тело кубической формы плавает на поверхности «вода – воздух» (рис. 2). Поверхностное натяжение $\sigma_{\text{гж}} = 73 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, а работа адгезии на границе «твёрдое – вода» $W_a = 124,1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Определить максимальный размер плавающей частицы (длину ребра куба), если плотность твёрдого $d_{\text{тв}} = 3,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $d_{\text{ж}} = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а гидростатическим давлением слоя воды толщиной h (рис. 2) на нижнюю грань твёрдого можно пренебречь.

32. Максимальный размер частично гидрофильного твёрдого тела кубической формы (длина ребра куба), плавающего на поверхности вода – воздух (рис. 2) составляет 2,5 мм. Плотность твёрдого $d_{\text{тв}} = 5,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а плотность воды $d_{\text{ж}} = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Гидростатическим давлением слоя воды толщиной h (см. рис. 2) на нижнюю грань твёрдого можно пренебречь. Определить работу

адгезии на границе «твёрдое – вода», если поверхностное натяжение $\sigma_{\text{гж}} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

33. В воду вертикально погружена капиллярная трубка, выполненная из частично гидрофильного твёрдого материала. Определить высоту поднятия воды в капилляре, если плотность воды равна 10^3 кг/м³, работа когезии воды W_c составляет $147 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а радиус кривизны мениска в капилляре равен 0,5 мм (плотностью воздуха пренебречь).

34. В воду вертикально погружена капиллярная трубка, выполненная из частично гидрофильного твёрдого материала. Работа адгезии на границе «вода – материал капилляра» W_a равна $9,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Поверхностное натяжение воды $\sigma_{\text{гж}} = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³, а радиус капилляра 0,1 мм. Пренебрегая плотностью воздуха, определить высоту поднятия воды в капилляре.

35. В воду вертикально погружена капиллярная трубка, выполненная из материала, краевой угол смачивания которого $\theta = 20^\circ$, а работа адгезии на границе с водой $W_a = 4,365 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³, а радиус капилляра 1 мкм. Пренебрегая плотностью воздуха, определить высоту поднятия воды в капилляре.

36. В воду вертикально погружена часть капиллярной трубки, выполненной из частично гидрофильного твёрдого материала. Радиус кривизны мениска в капилляре отвечает капиллярному давлению, равному $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Определить высоту поднятия воды в капилляре, если плотность воды равна 10^3 кг/м³, а плотностью воздуха можно пренебречь.

37. На какую высоту поднимется вода между двумя параллельными стеклянными пластинами, частично погружёнными в воду перпендикулярно её поверхности, если расстояние между пластинами $d = 0,5$ мм, $\sigma_{\text{гж}} = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³, а $\theta = 0^\circ$ (плотностью воздуха пренебречь)?

38. На какую глубину опустится вода между двумя параллельными пластинами из парафина, частично погружёнными в воду перпендикулярно её поверхности, если расстояние между

пластинами $d = 0,1$ мм, $\sigma_{гж} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³, а $\alpha = 112^\circ$ (плотностью воздуха пренебречь)?

39. Вертикально установленная капиллярная трубка нижним концом погружена в воду на глубину $h = 1$ см, а верхним соединена с сосудом, в котором поддерживается избыточное давление. При величине избыточного давления в этом сосуде, равной 10^3 Па, происходит формирование и отрыв пузырька воздуха от нижнего конца капилляра. Радиус кривизны поверхности пузырька в момент отрыва равен радиусу капилляра. Вычислить радиус капилляра, если работа когезии воды на воздухе $W_c = 144 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³, а плотностью воздуха можно пренебречь.

40. На какую высоту поднимется вода в капилляре, выполненном из частично гидрофильного твёрдого материала, если поверхностное натяжение $\sigma_{гж} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, радиус капилляра $0,3$ мм, плотность воды $1 \cdot 10^3$ кг/м³, а работа адгезии материала капилляра на границе с водой равна $W_a = 0,1387 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (плотностью воздуха по сравнению с плотностью воды можно пренебречь)?

5.3. АДСОРБЦИЯ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Сорбцией называется концентрирование какого-либо вещества в поверхностном слое в результате самопроизвольного перехода его из объема фазы. Более плотную фазу называют сорбентом; адсорбированное вещество называют сорбат или адсорбат. Сорбционное равновесие определяется двумя процессами: притяжением молекул к поверхности под действием межмолекулярных сил и тепловым движением, стремящимся восстановить равенство концентраций в поверхностном слое и объеме фазы.

Величина адсорбции Γ (по Гиббсу) представляет собой избыток компонента в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с его количеством в равном объеме объемной фазы:

$$\Gamma = \frac{V_s(C_s - C_V)}{s} = \frac{V(C_0 - C_V)}{s},$$

где C_V – равновесная концентрация компонента в объёме; C_0 – исходная концентрация компонента в объёме; V – объём фазы.

Адсорбцию чаще всего характеризуют зависимостью количества адсорбированного вещества a от равновесного давления (или концентрации) при постоянной температуре; графики $\Gamma = f(p)$ или $\Gamma = f(C)$ при $T = \text{const}$ называются изотермами адсорбции. Схематически вид обычных изотерм адсорбции изображен на рис. 5.

Изотерму адсорбции можно разделить на три участка. Участок I (рис. 5) называется областью Генри, т.к. при очень малых концентрациях сорбируемого вещества выполняется закон Генри:

$$\Gamma = K_{\Gamma}C,$$

где K_{Γ} – константа Генри.

Почти горизонтальный участок, соответствующий большим давлениям или концентрациям (участок III рис. 5), отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбтивом – предельная адсорбция Γ_{∞} .

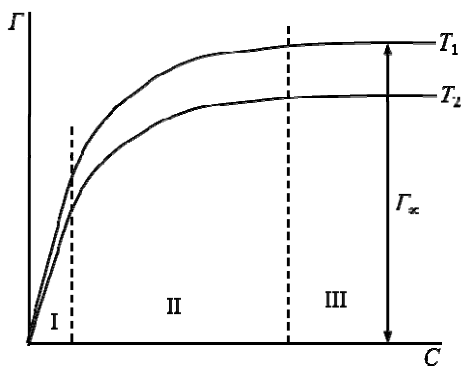


Рис. 5. Общий вид изотермы адсорбции.

Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности. Математическое описание

второго участка зависит от типа адсорбции и условий её проведения.

Адсорбция на границе «раствор – газ» для разбавленных растворов описывается уравнением адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T = -\frac{C}{RT} g_i$$

или уравнением адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma_i = \Gamma_\infty \frac{KC}{1 + KC}$$

По величине Γ_∞ можно рассчитать размеры молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ): площадь поперечного сечения (посадочную площадку)

$$S_M = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A},$$

где N_A – число Авогадро;
и длину молекулы

$$l_M = \frac{\Gamma_\infty M_{\text{ПАВ}}}{d_{\text{ПАВ}}},$$

где $M_{\text{ПАВ}}$ – молярная масса ПАВ, $d_{\text{ПАВ}}$ – плотность раствора ПАВ.

Для нахождения производной $d\sigma/dC$, которая называется «поверхностная активность (g)» в уравнении адсорбции Гиббса, можно воспользоваться эмпирическим уравнением Б.А.Шишковского:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_i = a \ln(bC_i + 1),$$

где σ_0 и σ_i – поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора соответственно; a и b – эмпирические константы. Константа a уравнения Шишковского связана с величиной предельной адсорбции: $a = \Gamma_\infty RT$; постоянная b имеет физический смысл константы равновесия процесса адсорбции K .

Для описания процессов сорбции на твёрдой поверхности, протекающих за счет межмолекулярного взаимодействия сорбируемых частиц с твёрдой поверхностью, применяется уравнение адсорбции Ленгмюра, либо эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = Kp^{1/n}.$$

При образовании полимолекулярного адсорбционного слоя уравнения изотерм мономолекулярной адсорбции Гиббса, Фрейндлиха и Ленгмюра становятся неприемлемыми. Более универсальной является теория БЭТ (Бренауэра, Эммета, Теллера) и следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{(p/p_s)K}{(1 - p/p_s)[1 + (K' - 1)p/p_s]},$$

где: p и p_s – равновесное давление газа и давление насыщенного газа в адсорбционном слое, соответственно; K' – адсорбционная постоянная (безразмерная величина).

Для проверки применимости того или иного уравнения изотермы адсорбции используют линейную форму уравнения. Если экспериментально полученные данные располагаются на этой прямой, то уравнение применимо. В этом случае возможно определить входящие в уравнение изотермы постоянные.

Линейная форма уравнения Фрейндлиха определяется в логарифмических координатах $\lg \Gamma - \lg C$:

$$\lg \Gamma = \lg a + \frac{1}{n} \lg C.$$

Если при этом экспериментальные точки укладываются на прямую, то можно считать, что процесс адсорбции может быть описан уравнением адсорбции Фрейндлиха. Отрезок ординаты, отсекаемый прямой, равен $\lg a$, а тангенс угла наклона – $1/n$.

Приведение уравнения Ленгмюра к линейному виду возможно двумя способами:

$$1) \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K C}.$$

При такой записи уравнения Ленгмюра график зависимости строят в координатах $1/\Gamma - 1/C$. Свободный член полученного уравнения прямой равен $1/\Gamma_\infty$, а угловой коэффициент – $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$.

$$2) \frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K}.$$

В этом случае график зависимости строят в координатах $C/\Gamma - C$. Свободный член полученного уравнения прямой равен $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$, а угловой коэффициент – $1/\Gamma_\infty$.

Линейная форма уравнения адсорбции БЭТ:

$$\frac{p/p_s}{(1-p/p_s)\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K'} + \frac{K'-1}{K'\Gamma_\infty} \cdot \frac{p}{p_s}.$$

Зависимость, построенная в координатах $\frac{p/p_s}{(1-p/p_s)\Gamma} = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$, является линейной.

По величине предельной адсорбции можно дать количественную оценку удельной поверхности сорбента:

$$S_0 = \Gamma_\infty N_A S_M,$$

где N_A – число Авогадро; S_M – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата (для карбоновых кислот она примерно составляет $20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, для спиртов – $21,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 10. Экспериментально полученная зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ для водного раствора гексанола при $T = 293 \text{ К}$ приведена в таблице:

$C, \text{ моль/м}^3$	0	0,1	0,2	0,4	0,63	1,26	2,51	3,98	6,31	10,0
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	72,3	71,3	70,8	70,1	69,4	67,9	64,4	60,5	55,4	50,2

Требуется определить коэффициенты уравнения Шишковского, величину предельной адсорбции (Γ_∞), «посадочную площадку» молекулы гексанола (S_m) и его поверхностную активность (g).

Решение. 1. Построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ и аппроксимировать её как полином второй или третьей степени

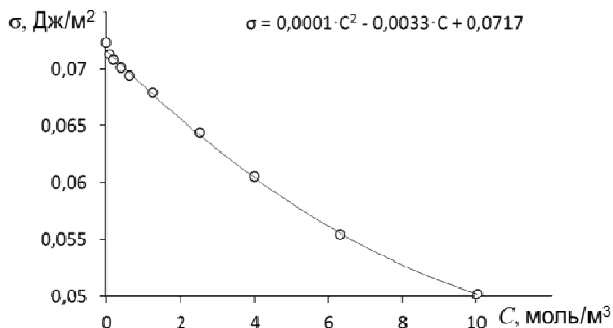


Рис. 6. Изотерма поверхностного натяжения

2. Виртуально разделить график, начиная с σ_0 по оси ординат на 4-5 равных участка, $\Delta\sigma = 5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²:

№	1	2	3	4	5
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ² :	70,0	65,0	60,0	55,0	50,0

и графическим методом или по уравнению линии тренда определить концентрации ПАВ, соответствующие выбранным значениям σ .

№	1	2	3	4	5
C , моль/м ³ :	0,50	2,09	4,20	6,84	9,99

4. Вычислить значения K :

$$K_n = \frac{C_{n+2} - C_{n+1}}{C_{n+1} - C_n}$$

$$K_1 = \frac{C_3 - C_2}{C_2 - C_1} = \frac{4,20 - 2,09}{2,09 - 0,5} = \frac{2,11}{1,59} = 1,33;$$

$$K_2 = \frac{C_4 - C_3}{C_3 - C_2} = \frac{6,84 - 4,20}{4,20 - 2,09} = \frac{2,64}{2,11} = 1,25;$$

$$K_3 = \frac{C_5 - C_4}{C_4 - C_3} = \frac{9,99 - 6,84}{6,84 - 4,20} = \frac{3,15}{2,64} = 1,19,$$

и найти K_{cp}

$$K_{cp} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} = \frac{1,33 + 1,25 + 1,19}{3} = 1,26.$$

5. Рассчитать постоянную a уравнения Шишковского:

$$a = \frac{\Delta\sigma_i}{\ln K_{cp}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{\ln 1,26} = 0,022.$$

6. По уравнению $a = \Gamma_{\infty}RT$ вычислить значение предельной адсорбции:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = \frac{0,022}{8,31 \cdot 298} = 8,88 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

7. Вычислить посадочную площадку молекулы

$$S_M = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = \frac{1}{8,88 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,87 \cdot 10^{-19} \text{ м}.$$

8. Вычислить постоянную b для каждой концентрации, **определённой графически (по уравнению линии тренда)**

$$b_n = \frac{K_{cp}^n - 1}{C_n}$$

	1	2	3	4	5
C , моль/м ³ :	0,50	2,09	4,20	6,84	9,99

$$b_1 = \frac{1,26 - 1}{C_1} = \frac{0,26}{0,50} = 0,52, \quad b_2 = \frac{1,26^2 - 1}{C_2} = \frac{0,59}{2,09} = 0,28,$$

$$b_3 = \frac{1,26^3 - 1}{C_3} = \frac{1,00}{4,20} = 0,24, \quad b_4 = \frac{1,26^4 - 1}{C_4} = \frac{1,52}{6,84} = 0,22$$

$$b_5 = \frac{1,26^5 - 1}{C_5} = \frac{2,18}{9,99} = 0,22$$

и найти её среднее значение:

$$b_{cp} = \frac{b_2 + b_3 + b_4}{4} = \frac{0,28 + 0,24 + 0,22 + 0,22}{4} = 0,24 = K.$$

9. Поверхностную активность (g) можно определить по

выражению

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} = \frac{d}{dC}(0,0001 \cdot C^2 - 0,0033 \cdot C + 0,0717) = 0,0001 \cdot C - 0,0033:$$

C , моль/м ³	0,50	2,09	4,20	6,84	9,99
g , Дж·м/моль	0,00325	0,003091	0,00288	0,002616	0,002301

Пример 11. Рассчитать постоянные уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ K' и Γ_{∞} , а также удельную поверхность адсорбента при адсорбции на нем паров бензола, для которого площадь, занимаемая одной молекулой $S_m = 49 \cdot 10^{-20}$ м². Расчет произвести по уравнению изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ с использованием экспериментальных данных, приведённых в следующей таблице:

P/P_s	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
Γ , ммоль/кг	14,9	34,8	47,2	56,8	66,3	79,3	101,0

Решение. 1. Рассчитать абсциссу p/p_s и ординату $\frac{p/p_s}{(1-p/p_s)\Gamma}$ уравнения изотермы адсорбции БЭТ в линейной форме:

p/p_s	0,02	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
$\frac{p/p_s}{(1-p/p_s)\Gamma}$, кг/моль	1,65	2,50	3,45	4,40	5,47	6,79	8,43

и построить график зависимости

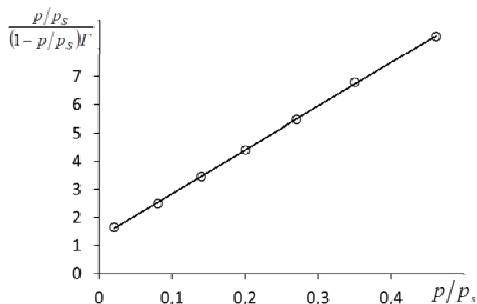


Рис. 7. Проверка применимости уравнения БЭТ и определение соответствующих постоянных.

Линейная аппроксимация

$$\frac{p/p_s}{(1-p/p_s)\Gamma} = 1,29 + 15,55 \cdot \frac{p}{p_s}$$

свидетельствует о применимости к данному случаю адсорбции теории БЭТ и позволяет определить постоянные соответствующего уравнения: $\frac{1}{\Gamma_\infty K'} = 1,29$ кг/моль; угловой коэффициент $\frac{K'-1}{K'\Gamma_\infty} = 15,55$ кг/моль.

3. Решая систему из двух уравнений относительно Γ_∞ и K' , получим значение константы $K' = 13,41$ и $\Gamma_\infty = 0,06$ моль/кг.

4. По величине $\Gamma_\infty = 0,06$ моль/кг рассчитывают удельную поверхность адсорбента по выражению:

$$S_{уд.} = S_m \Gamma_\infty N_A = 49 \cdot 10^{-20} \cdot 0,06 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 17,7 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

41. Экспериментально полученные данные зависимости поверхностного натяжения водного раствора нонановой кислоты при температуре 293 К от его концентрации приведены в следующей таблице:

$C,$ моль/м ³	0	0,1	0,16	0,25	1,00	1,59	2,0	2,5	4,0	6,31
$\sigma \cdot 10^3,$ Н/м	72,8	70,5	70,0	69,4	64,8	60,9	58,5	55,0	50,2	44,6

Определить величину предельной адсорбции, константу равновесия процесса адсорбции, «посадочную площадку» молекулы кислоты и поверхностную активность.

42. Построить зависимость $\sigma = f(C)$ для адсорбции лаурата калия ($C_{12}H_{23}O_2K$) из водного раствора на поверхности «воздух – водный раствор», используя следующие экспериментальные данные, полученные при температуре 293 К:

C , моль/м ³	0	500	$1 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$
$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	72,75	63,0	58,5	54,0	44,0	36,5	34,0

Определить величину предельной адсорбции, константу равновесия процесса адсорбции, «посадочную площадку» молекулы лаурата калия.

43. Проверить справедливость уравнения Ленгмюра для адсорбции ацетона из его водного раствора активированным углем по следующим экспериментальным данным:

C , моль/м ³	2,34	14,65	88,62	177,7	269,0
Γ , моль/кг	0,208	0,618	1,50	2,08	2,88

Определить постоянные уравнения (Γ_∞ и K) и процентную концентрацию ацетона в угле при насыщении. Формула ацетона $(CH_3)_2CO$.

44. Проверить справедливость уравнения Ленгмюра для адсорбции анилина ($C_6H_5NH_2$) из его водного раствора активированным углем по следующим экспериментальным данным:

C , моль/м ³	0,1	0,40	0,75	1,25	1,75
Γ , моль/кг	0,03	0,058	0,07	0,087	0,092

Определить постоянные уравнения (Γ_∞ и K) и процентную концентрацию анилина в угле при насыщении.

45. Проверить справедливость уравнения Ленгмюра для адсорбции активированным углем бензойной кислоты из раствора её в бензоле по следующим экспериментальным данным:

C , моль/м ³	6,0	25,0	53,0	118
---------------------------	-----	------	------	-----

Γ , моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,04
--------------------	------	------	------	------

Определить постоянные уравнения (Γ_∞ и K) и минимальное количество угля, необходимое для очистки 1 м^3 бензола от бензойной кислоты, если её концентрация равна 20 мг/л . Формула бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

46. Определить постоянные K' и Γ_∞ уравнения изотермы адсорбции БЭТ, а также удельную поверхность адсорбента при адсорбции на нем газообразного азота, «посадочная площадка» одной молекулы которого (S_m), равна $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Ниже приведены экспериментальные данные, необходимые для выполнения расчетов.

p/p_s	0,04	0,09	0,16	0,20	0,30
Γ , моль/кг	2,2	2,62	2,94	3,11	3,58

47. Используя изотерму адсорбции БЭТ, определить удельную поверхность адсорбента при адсорбции на нем паров бензола, «посадочная площадка» молекулы которого $S_m = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Расчёт выполнить с использованием следующих экспериментальных данных:

p/p_s	0,05	0,1	0,15	0,20	0,30
Γ , моль/кг	0,36	0,51	0,60	0,68	0,82

48. При адсорбции паров бензола на поверхности адсорбента получены следующие экспериментальные данные:

p/p_s	0,06	0,1	0,15	0,20	0,25
Γ , моль/кг	0,26	0,35	0,43	0,50	0,56

Используя теорию БЭТ, определить величину адсорбции паров бензола при значении $p/p_s = 0,3$.

49. При адсорбции азота на поверхности адсорбента были получены следующие экспериментальные данные:

p/p_s	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16
Γ , моль/кг	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12

Используя теорию БЭТ, определить величину адсорбции азота при значении $p/p_s = 0,18$.

50. При адсорбции паров хлороформа на поверхности адсорбента получены следующие экспериментальные данные:

p/p_s	0,06	0,12	0,20	0,30
Γ , моль/кг	0,40	0,55	0,68	0,83

Используя теорию БЭТ, определить величину адсорбции паров хлороформа при значении $p/p_s = 0,5$.

5.4. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Электрокинетическими называются процессы, связанные с взаимным относительным перемещением фаз в дисперсных системах.

Электрокинетические свойства коллоидно-дисперсных систем определяются наличием двойного электрического слоя на границе раздела фаз, возникающего в результате избирательной адсорбции ионов или в результате диссоциации молекул, находящихся на поверхности фазы. В соответствии с правилом избирательной адсорбции Пескова-Панета-Фаянса, преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав адсорбента или образующие с его ионами малорастворимые соединения.

Первый слой состоит из потенциалопределяющих ионов – тех ионов, которые создают заряд поверхности ζ_0 . Потенциалопределяющие ионы удерживаются на поверхности за счёт сил хемосорбции. К потенциалопределяющим ионам за счёт сил электростатического взаимодействия из раствора притягиваются противоионы, которые создают слой II и слой III.

Слой II называется плотным слоем (слоем Штерна, слоем Гельмгольца). Внутри плотного слоя противоионы распределены равномерно. Плотный слой обычно имеет толщину порядка диаметра гидратированного иона d . Ионы плотного слоя примыкают к заряженной поверхности и связаны с нею двумя видами сил: адсорбционными и электростатическими. При движении коллоидной частицы в дисперсионной среде плотный слой остаётся связанным с дисперсной частицей. Эту часть ДЭС можно рассматривать, как плоский конденсатор, потенциал

которого с увеличением расстояния от поверхности снижается линейно.

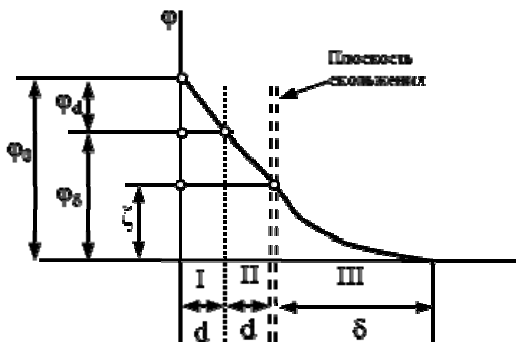


Рис. 8. Строение двойного электрического слоя

Слой III называется диффузным (или слоем Гуи). Толщина диффузного слоя δ существенно больше (может больше 10 нм) и сильно зависит от концентрации электролитов. При высоких концентрациях электролитов или при введении многозарядных ионов толщина δ мала и стремится к нулю. В пределе $\delta = 0$ и частица не заряжена. В этом случае, противоионы адсорбционного слоя полностью компенсируют поверхностный заряд ядра. В результате достигается так называемое изоэлектрическое состояние, часто сопровождающиеся потерей агрегативной устойчивости системы.

В слое Гуи ионы распределены неравномерно и связаны только за счёт сил электростатического взаимодействия. По теории Гуи-Чепмена противоионы диффузной части ДЭС распределяются в поле поверхностного потенциала в соответствии с законом Больцмана. Потенциал в диффузной части слоя снижается с расстоянием по экспоненте. При перемещении коллоидной частицы в дисперсионной среде ионы диффузного слоя могут отрываться. При отрыве ионов диффузного слоя возникает электрокинетический или ζ -потенциал. Гипотетическая поверхность отрыва ионов диффузного слоя называется плоскостью скольжения.

Под действием электрического поля могут двигаться: дисперсная фаза относительно дисперсионной среды (электрофорез) или дисперсионная среда относительно дисперсной фазы (электроосмос). Механическое движение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды (седиментация) вызывает возникновение электрической разности потенциалов (потенциал седиментации). Если электрическая разность потенциалов возникает при движении дисперсионной среды относительно дисперсной фазы, то такое явление называют потенциалом протекания.

Линейная скорость взаимного перемещения фаз под действием электрического поля определяется уравнением Гельмгольца – Смолуховского:

$$u = \frac{\varepsilon \zeta H}{4\pi\eta},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды; ζ – электрокинетический потенциал; η – вязкость дисперсионной среды; H – напряженность электрического поля,

$$H = E/L,$$

где E – разность потенциалов, В; L – расстояние между электродами, м.

При изучении явления электрофореза вместо линейной скорости используют понятие электрофоретической подвижности

$$u_{\text{эф}} = \frac{u}{H} = \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta}.$$

Значение электрокинетического потенциала по данным о протекании электрофореза можно рассчитать по уравнению:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H} \cdot 9 \cdot 10^4 = \frac{4\pi\eta l}{\varepsilon H \tau} \cdot 9 \cdot 10^4, \text{ В},$$

где η – вязкость среды, П; u – линейная скорость, см/с; H – напряженность электрического поля, В/см; ε – диэлектрическая

проницаемость среды; l – сдвиг границы золь – контактная жидкость, см; τ – время, с.

По экспериментальным данным о протекании электроосмоса величину электрокинетического потенциала определяют через объёмную скорость:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi\nu}{\varepsilon I} \cdot 9 \cdot 10^4, \text{ В},$$

где χ – удельная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$; ν – объёмная скорость, $\text{см}^3/\text{с}$; I – сила тока, А.

Для определения дзета-потенциала можно воспользоваться также измерением потенциала протекания E_T . Для капилляров цилиндрической формы электрокинетический потенциал равен

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi E_T}{\varepsilon p} \cdot 6,75 \cdot 10^8 \text{ В},$$

где η – вязкость среды, П; χ – удельная электропроводность жидкости, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$; E_T – потенциал протекания, В; ε – диэлектрическая постоянная; p – давление, под которым проталкивается жидкость, мм рт. ст.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 12. Определить величину и знак дзета-потенциала суспензии кварца в воде ($\varepsilon = 81$, вязкость 0,01 П), если смещение границы при электрофорезе в сторону анода за 20 мин составило 5 см при напряжённости электрического поля 10 В/см.

Решение. Величина электрокинетического потенциала может быть вычислена по уравнению

$$\zeta = \frac{4\pi\eta l}{\varepsilon H \tau} \cdot 9 \cdot 10^4 = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 5}{81 \cdot 10 \cdot 20 \cdot 60} \cdot 9 \cdot 10^4 = 0,058 \text{ В}.$$

Знак заряда отрицательный, т.к. частицы перемещаются к аноду.

Пример 13. Вычислить величину электрокинетического потенциала суспензии кварца в водном растворе хлорида натрия

($\eta = 0,01$ П, $\varepsilon = 81$, $\chi = 2 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹), если при давлении 100 мм рт.ст. потенциал протекания равен 0,17 В.

Решение. Задача решается подстановкой данных в уравнение

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi E_T}{\varepsilon\rho} \cdot 6,75 \cdot 10^8 = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17}{81 \cdot 100} \cdot 6,75 \cdot 10^8 = 0,0356 \text{ В.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

51. Вычислить электрокинетический потенциал суспензии глины в воде ($\varepsilon = 81$, вязкость 0,01 П), если при напряжённости электрического поля 10 В/см и температуре 15°C жидкость в капилляре за 50 с переместилась на 0,83 мм.

52. Вычислить электрокинетический потенциал суспензии сульфида мышьяка (III) в воде ($\varepsilon = 81$, вязкость 0,01 П), если при разности потенциалов между электродами 240 В частицы дисперсной фазы за 10 мин переместились на 14,4 мм. Расстояние между электродами равно 30 см.

53. Скорость электрофореза суспензии гидроксида железа (III) в воде ($\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П) при напряженности электрического поля 3,19 В/см составляет $14,7 \cdot 10^{-4}$ см/с. Вычислить величину дзета-потенциала.

54. Граница раздела «фаза-среда» суспензии лимонита в воде ($\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П) за 10 мин переместилась на 12 мм при напряженности электрического поля 500 В/м. Вычислить величину электрокинетического потенциала.

55. Граница раздела «фаза-среда» в гидрозоле $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П) за 15 мин переместилась на 20 мм при расстоянии между электродами 22 см и разности потенциалов 200 В. Вычислить величину электрокинетического потенциала.

56. Во сколько раз электрокинетический потенциал суспензии кальцита в воде ($\eta = 0,01$ П, $\varepsilon = 81$, $\chi = 1,3 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹) отличается от потенциала той же суспензии в этиловом спирте ($\chi = 1,1 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹, $\eta = 1,2 \cdot 10^{-2}$ П, $\varepsilon = 25$)?

57. Вычислить потенциал протекания, если электрокинетический потенциал на границе «кварц – раствор NaCl в воде» равен 80 мВ, $\eta = 0,01$ П, $\chi = 2,1 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹, $\varepsilon = 81$, давление 100 мм рт.ст.

58. Какова должна быть величина давления, чтобы потенциал протекания для суспензии кварца в водном растворе хлорида калия ($\chi = 8,0 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹, $\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П), составлял 50 мВ? Электрокинетический потенциал равен 60 мВ.

59. Вычислить скорость движения дисперсных частиц золота в воде ($\eta = 0,01$ П, $\varepsilon = 81$), если электрокинетический потенциал равен 32 мВ и напряжённость электрического поля 1 В/см.

60. Вычислить подвижность дисперсных частиц свинца в воде ($\eta = 0,01$ П, $\varepsilon = 81$), если электрокинетический потенциал равен 18 мВ и градиент электрического поля 1 В/см.

5.5. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Различают кинетическую и агрегативную устойчивость дисперсных систем.

Под кинетической (или седиментационной) устойчивостью понимают способность частиц дисперсной фазы в результате диффузии и броуновского движения находиться во взвешенном состоянии. С уменьшением размера частиц такая устойчивость возрастает, поэтому коллоидно-дисперсные системы являются кинетически устойчивыми.

Под агрегативной устойчивостью понимают способность частиц дисперсной фазы противодействовать их укрупнению путём слипания. Самопроизвольный процесс объединения мелких дисперсных частиц в более крупные агрегаты или хлопья, приводящий к уменьшению удельной поверхности и поэтому к уменьшению свободной энергии системы, называется коагуляцией. В результате коагуляции снижается кинетическая устойчивость системы.

Лиофильные (гидрофильные) коллоидные растворы (например, растворы высокомолекулярных соединений, ВМФ) являются термодинамически и агрегативно устойчивыми.

Основным свойством лиофобных дисперсных систем является их термодинамическая неустойчивость, неравновесность, связанная с большим запасом избыточной свободной энергии на высокоразвитой поверхности раздела фаз. Поэтому в таких системах самопроизвольно протекает процесс слипания дисперсной фазы – коагуляция.

Коагуляция лиофобных коллоидно-дисперсных систем чаще всего вызывается электролитами. Коагуляцию вызывают ионы, противоположные по знаку заряду коллоидных частиц.

Минимальная концентрация электролита, начиная с которой за определённый промежуток времени в коллоидном растворе наблюдается видимый эффект коагуляции (изменение цвета, помутнение, появление хлопьевидного осадка) называется порогом коагуляции или критической концентрацией $C_{кр}$. Эта величина служит сравнительной мерой агрегативной устойчивости дисперсной системы и коагулирующей способностью ионов электролита.

Величина порога коагуляции вычисляется по формуле:

$$C_{кр} = \frac{C_{ЭЛ}V_{ЭЛ}}{V_{\Sigma}},$$

где $C_{ЭЛ}$ – концентрация раствора электролита, применяемого для коагуляции, $V_{ЭЛ}$ – наименьший объём раствора электролита, V_{Σ} – суммарный объём коллоидного раствора с электролитом.

В соответствии с правилом Шульце-Гарди, пороги коагуляции уменьшаются с увеличением заряда иона-коагулянта и, согласно теории Дерягина-Ландау, обратно пропорционально шестой степени этого заряда. Например, пороги коагуляции для одно- двух- и трехвалентных ионов

$$C_{кр}^I : C_{кр}^{II} : C_{кр}^{III} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729},$$

а их коагулирующая способность P (величина, обратная порогу коагуляции) соответственно относится как

$$P^I : P^{II} : P^{III} = 1 : 64 : 729.$$

Для прогноза устойчивости дисперсных систем и выбора коагулянта необходимо представлять строение коллоидной частицы – мицеллы.

В состав мицеллы (рис.9) входит ядро, состоящее из агрегата атомов, молекул или ионов (от ста до миллионов), на поверхности которого образуется двойной электрический слой. Ядро + слой потенциалопределяющих ионов + плотный слой противоионов составляет гранулу мицеллы. Гранула имеет заряд, который совпадает по знаку с зарядом потенциалобразующих ионов. Противоионы диффузного слоя уравнивают заряд гранулы и, таким образом, мицелла в целом нейтральна.

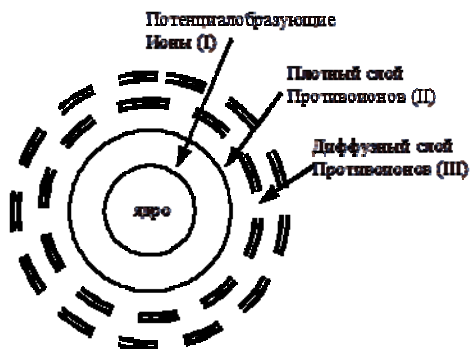
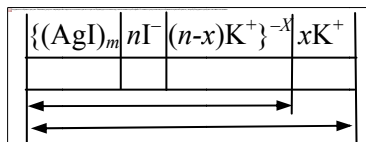


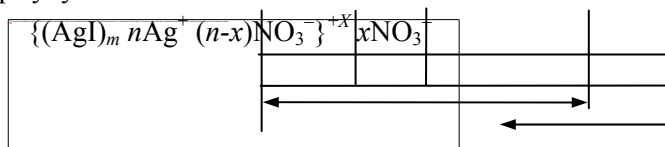
Рис. 9 Строение мицеллы

Строение коллоидных частиц принято выражать с помощью мицеллярных формул. Ниже приведен пример мицеллярной формулы золя AgI, полученного по реакции



Следует отметить, что состав мицеллы может изменяться как количественно, так и качественно при изменении состава среды. Так, если бы в приведённом выше примере средой был бы

раствор нитрата серебра (при избытке AgNO_3), мицелла имела бы следующую формулу:



Процесс коагуляции протекает во времени, причем различают быструю коагуляцию, когда каждое столкновение частиц приводит к их объединению, и медленную, при которой не все столкновения частиц являются результативными.

Скорость коагуляции определяется числом частиц, объединяющихся в единицу времени. По теории Смолуховского, быстрой коагуляции соответствует кинетическое уравнение для реакций второго порядка. В этом случае «период полукоагуляции», т.е. время, по истечении которого число частиц дисперсной фазы уменьшается в два раза, определяется уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{Kn_0} = \frac{3\eta N_A}{8RTn_0},$$

где n_0 – исходное число частиц дисперсной фазы; K – постоянная, зависящая от вязкости среды η и температуры, и не зависящая от размера частиц; N_A – число Авогадро.

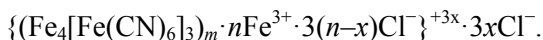
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 14. Коллоидный раствор берлинской лазури, применяемой в качестве красителя, получается по следующей реакции обмена: $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$. Написать мицеллярные формулы золя берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ для двух случаев: 1) если в избытке взят хлорид железа (III), 2) если в избытке взят гексацианоферрат (II) калия. В каждом случае определить заряд гранулы.

Решение. 1. В обоих случаях ядро коллоидной частицы золя состоит из агрегата молекул $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

2. При избытке хлорида железа (III), в растворе присутствуют ионы Fe^{3+} , Cl^- и K^+ . В соответствии с правилом

Пескова–Панета–Фаянса избирательно адсорбируются ионы Fe^{3+} , а противоионами в образующемся двойном электрическом слое будут отрицательно заряженные ионы хлора. Учитывая стехиометрические соотношения, формулу мицеллы в первом случае следует написать в следующем виде:



Заряд гранулы в этом случае положительный.

3. При избытке $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в растворе присутствуют ионы K^+ , Cl^- и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, из которых в качестве потенциалоопределяющих должны избирательно адсорбироваться отрицательные ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, а в качестве противоионов будут положительные ионы калия. Мицеллярная формула золя в этом случае имеет вид:



Заряд гранулы отрицательный.

Пример 15. Для явной коагуляции 10 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ необходимо добавить: 1,05 мл 1 н. раствора KCl или 6,25 мл 0,01 н. раствора Na_2SO_4 или же 3,7 мл 0,001 н. раствора Na_3PO_4 . Вычислить пороги коагуляции золя указанными электролитами и определить знак заряда гранулы золя. Проверить справедливость правила Дерягина–Ландау.

Решение. Пользуясь уравнением $C_{\text{кр}} = \frac{C_{\text{эл}}V_{\text{эл}}}{V_{\Sigma}}$, вычисляем пороги коагуляции золя указанными электролитами:

$$C_{\text{кр}}(\text{KCl}) = \frac{C_{\text{KCl}}V_{\text{KCl}}}{V_{\Sigma}} = \frac{1 \cdot 1,05}{10 + 1,05} = 0,095 \text{ экв/л.}$$

$$C_{\text{кр}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,01 \cdot 6,25}{10 + 6,25} = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ экв/л.}$$

$$C_{\text{кр}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}V_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,001 \cdot 3,7}{10 + 3,7} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ экв/л.}$$

Так как величина порога коагуляции золь получилась разной, его коагуляцию вызывают ионы разного заряда, в нашем случае отрицательные. Коагулирующая способность

$$P(\text{KCl}) = 1/0,095 = 10,526;$$

$$P(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/0,00385 = 260;$$

$$P(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1/0,00027 = 3704.$$

Отношение этих величин равно 1:24,7:352, что свидетельствует либо о погрешностях при проведении эксперимента, либо о плохой применимости правила шестой степени в данном конкретном случае.

Пример 16. Период полукоагуляции суспензии глины с исходным числом её частиц в 1 м^3 $5,0 \cdot 10^{14}$ равен 330 с. Сколько времени понадобится для уменьшения числа частиц глины в два раза, если их исходная концентрация в 1 м^3 равна $2 \cdot 10^{13}$?

Решение. Пользуясь уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{Kn_0},$$

следует вначале вычислить величину постоянной K:

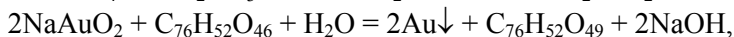
$$K = \frac{1}{n_0 \tau_{1/2}} = \frac{1}{5 \cdot 10^{14} \cdot 330} = 6,06 \cdot 10^{-18},$$

а затем период полукоагуляции суспензии с более низкой концентрацией частиц:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{6,06 \cdot 10^{-18} \cdot 2 \cdot 10^{13}} = 8,25 \cdot 10^3 \text{ с.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

61. Золь металлического золота можно получить путем восстановления его соли танином в щелочной среде. При этом протекают следующие реакции:



где $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ – танин, $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49}$ – флобафен.

Изобразить мицеллярную формулу золя, если внутреннюю обкладку двойного электрического слоя образуют ионы AuO_2^- , адсорбирующиеся на частицах золота.

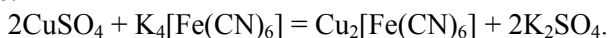
62. Золь BaSO_4 получен смешением 20 мл 0,01 н. раствора BaCl_2 и 30 мл раствора Na_2SO_4 концентрацией 0,1 %. Написать формулу мицеллы.

63. Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ получен прибавлением разбавленного раствора едкого натра к раствору соли алюминия и промыт водой. Равновесная водная фаза имеет $\text{pH} = 9,8$. Написать формулу мицеллы, если pH изоэлектрического состояния 8,1.

64. Золь металлического серебра можно получить восстановлением нитрата серебра танином в щелочной среде по реакции:

$$6\text{AgNO}_3 + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46} + 3\text{K}_2\text{CO}_3 = 6\text{Ag}\downarrow + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49} + 6\text{KNO}_3 + 3\text{CO}_2.$$
Изобразить мицеллярную формулу золя, исходя из предположения, что внутреннюю обкладку ДЭС образуют ионы HCO_3^- , адсорбирующиеся на частицах серебра.

65. Гидрозо́ль гексацианоферрата (II) меди (II) красно-бурого цвета получается по реакции, применяемой в качественном анализе:



Изобразить мицеллярные формулы этого гидрозоля, если: 1) в избытке CuSO_4 , 2) в избытке $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

66. Определить, какое количество раствора NaCl концентрацией 2 % потребуется для коагуляции 1 м^3 гидрозоля $\text{Al}(\text{OH})_3$, если порог коагуляции равен 0,46 моль/л.

67. Написать формулу мицеллы иодида серебра, если золь получен действием избытка раствора иодида калия на раствор нитрата серебра. Для какого электролита KCl или CaCl_2 порог коагуляции будет меньше, и почему?

68. Гидрозо́ль AgBr получен смешиванием равных объёмов растворов 0,008 н. KBr и 0,01 М AgNO_3 . Каково строение мицеллы золя? Для какого электролита – MgSO_4 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – порог коагуляции меньше, и почему?

69. Гидрозо́ль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом пептизации, т.е. действием на свежееосаждённый осадок гидроксида железа (III)

раствором хлорида железа (III). Написать формулу мицеллы, указать знак заряда гранулы. Для какого электролита – Na_2SO_4 или NaCl порог коагуляции меньше, и почему?

70. Гидрозо́ль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом гидролиза, добавлением раствора FeCl_3 в кипящую дистиллированную воду. Написать формулу мицеллы зо́ля, учитывая, что в растворе содержались ионы FeOH^{2+} , H^+ и Cl^- . Для какого электролита – NaCl или Na_2SO_4 порог коагуляции будет меньше, и почему?

71. Зо́ль сульфата бария получен смешением равных объёмов растворов нитрата бария и серной кислоты. Написать формулу мицеллы и определить, одинаковы ли исходные концентрации взятых электролитов, если в электрическом поле частицы зо́ля смещаются к положительному электроду.

72. При длительном хранении сероводородной воды в результате окисления кислородом воздуха образуется зо́ль серы. Написать формулу мицеллы, определить знак заряда частиц коллоидной серы. Для какого электролита – Na_2SO_4 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – порог коагуляции будет меньше?

73. Зо́ль иодида серебра получен в результате добавления 5 мл раствора нитрата серебра концентрацией 0,26 % к 20 мл 0,01 н. раствора KI . Написать формулу мицеллы и определить направление движения частиц в электрическом поле при электрофорезе. Для какого электролита – NaNO_3 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ порог коагуляции будет больше, и почему?

74. Какой объём 0,005 н. раствора нитрата свинца следует прибавить к 20 мл 0,015 н. раствора иодида калия, чтобы получить положительно заряженный зо́ль иодида свинца? Написать формулу мицеллы. Для какого электролита – Na_2SO_4 или NaNO_3 порог коагуляции будет меньше, и почему?

75. Для явной коагуляции 50 мл гидрозо́ля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ потребовались следующие объёмы растворов электролитов: 5,3 мл 1 н. раствора KCl , 31,5 мл 0,01 н. раствора Na_2SO_4 , 18,7 мл 0,001 н. раствора Na_3PO_4 . Вычислить пороги коагуляции и определить знак заряда коллоидных частиц. Проверить справедливость правила Дерягина. (В скобках указаны концентрации растворов в г-экв/л).

76. К 5 мл зо́ля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для начала явной коагуляции необходимо добавить: 4 мл 3 н. раствора KCl или 0,5 мл 0,01 н.

раствора K_2SO_4 или 3,9 мл 0,005 н. раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Вычислить пороги коагуляции и определить знак заряда коллоидных частиц. Проверить справедливость правила Дерягина.

77. Пороги коагуляции золя гидроксида алюминия различными электролитами приведены в следующей таблице:

Электролит	KCl	KNO ₃	Ba(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
$C_{кр} \cdot 10^3$ н.	256	260	6,0	7,0	0,067

Каков знак заряда коллоидных частиц золя? Вычислить коагулирующую способность каждого электролита. Согласуются ли опытные данные с правилом Дерягина?

78. Пороги коагуляции золя хлорида серебра различными электролитами приведены в следующей таблице:

Электролит	NaCl	KNO ₃	MgCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
$C_{кр} \cdot 10^3$ н.	50	51	0,72	0,80	0,095

Каков знак заряда коллоидных частиц золя? Вычислить коагулирующую способность каждого электролита. Согласуются ли опытные данные с правилом Дерягина?

79. Золь иодида серебра получен смешением равных объемов йодида калия и нитрата серебра. Пороги коагуляции этого золя различными электролитами приведены в следующей таблице:

Электролит	Ca(NO ₃) ₂	Na ₃ PO ₄	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	Na ₂ SO ₄
$C_{кр} \cdot 10^3$ н.	315	0,6	300	320	330	20

Концентрация какого раствора была выше при приготовлении золя? Каков знак заряда коллоидных частиц золя? Вычислите коагулирующую способность каждого электролита. Согласуются ли опытные данные с правилом Дерягина?

80. Период полугоагуляции суспензии глины с исходным числом её частиц в 1 м^3 $5,0 \cdot 10^{14}$ равен 330 с. Сколько времени понадобится для уменьшения числа частиц глины в два раза, если их исходное число в 1 м^3 равна $2 \cdot 10^{15}$?

6. РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учебник. СПб.: «Лань». 2010. 416 с. <https://e.lanbook.com/book/4027>
2. Гельфман М.И. Коллоидная химия. Учебник / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. СПб.: «Лань». 2017. 336 с. <https://e.lanbook.com/book/91307>
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2 издание, переработанное и дополненное. М.: «Химия». 1988(9). 464 с. http://www.studmed.ru/frolov-yug-kurs-kolloidnoy-himii-poverhnostnye-yavleniya-i-dispersnye-sistemy_826d735ece8.htm
4. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. Учебник для вузов. 2 издание, переработанное и дополненное. М.: «Высшая школа». 1989. 238 с. http://www.studmed.ru/zaharchenko-vn-kolloidnaya-himiya_e5c7bf89249.html

Дополнительная литература

5. Яковлева А.А. Коллоидная химия. Учебное пособие для вузов. 2 издание, исправленное и дополненное. М.: «Юрайт». 2017. 2019 с. <https://www.biblio-online.ru/viewer/23DE9706-D989-4971-B9EE-FE191939881E#page/2>
6. Щукин Е.Д. Коллоидная химия. Учебник для академического бакалавриата. 7 издание, исправленное и дополненное / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. М.: «Юрайт». 2017. 444 с. <https://www.biblio-online.ru/viewer/DAA9C0A4-CAC2-4226-9134-D0B7CBA3D2B7#page/2>
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учебник для вузов. 2 издание, переработанное и дополненное. Л.: «Химия». 1984. 368 с. http://www.studmed.ru/fridrihsberg-da-kurs-kolloidnoy-himiii_5cb10ebee55.html
8. Зимон А.Д. Коллоидная химия. Учебник для вузов. 4-е издание, исправленное и дополненное. М.: «Агар». 2003. 318 с. http://www.studmed.ru/zimon-ad-fizicheskaya-himiya-uchebnik-dlya-vuzov_261fe4210a0.html

9. Липин А.Б., Воронин Н.Н. Коллоидная химия. Сборник задач. СПб., СПГГИ. 2002. 89 с. http://www.studmed.ru/voronin-nn-i-dr-kolloidnaya-himiya-sbornik-zadach_d0bee412f27.html

Базы данных, электронно-библиотечные системы, информационно-справочные и поисковые системы

10. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru

11. Справочно-поисковая система Консультант Плюс; www.consultant.ru/

12. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>

13. Электронно-библиотечная система «Znanium.com»; <http://znanium.com>

14. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>

15. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>

16. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.

17. Термические константы веществ. Электронная база данных. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>

18. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>

19. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Тематика самостоятельной работы	4
1.1. Общие рекомендации	4
1.2. Тематика разделов дисциплины, рекомендуемая для закрепления пройденного материала	5
1.3. Теоретические вопросы для самостоятельной работы	8
2. Подготовка к лабораторным работам	9
3. Рекомендации к оформлению отчета по лабораторной работе	11
4. Контрольные вопросы для самопроверки	12
5. Тематика задач для самостоятельного решения	15
5.1. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем	15
Краткие теоретические сведения	15
Примеры решения задач	19
Задачи для решения	20
5.2. Термодинамика дисперсных систем	23
Краткие теоретические сведения	23
Примеры решения задач	26
Задачи для решения	32
5.3. Адсорбция	36
Краткие теоретические сведения	36
Примеры решения задач	40
Задачи для решения	44
5.4. Электрокинетические явления	47
Краткие теоретические сведения	47
Примеры решения задач	50
Задачи для решения	51
5.5. Устойчивость дисперсных систем	52
Краткие теоретические сведения	52
Примеры решения задач	55
Задачи для решения	57
6. Рекомендуемый библиографический список	61

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

***Методические указания к самостоятельной работе
для студентов бакалавриата направления 05.03.06***

Сост. *О.В. Черемисина, Д.С. Луцкий*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
физической химии

Ответственный за выпуск *О.В. Черемисина*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 30.06.2020. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 3,7. Усл.кр.-отт. 3,7. Уч.-изд.л. 3,5. Тираж 50 экз. Заказ 513.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2