

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОСТОЧНО-СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Руководство
к решению примеров и задач
по коллоидной химии

Составители: С.Б.Цыренова
Е.И.Чебунина
Ф.П.Балдынова

Издательство ВСГУ
Улан-Удэ, 2000

УДК 24.6 я 73
ББК 541.18 (075.8)

Рецензенты:

проф., д.х.н. **В.Н. Бодоев** (Бурятский государственный университет);
к.х.н. **Д.М. Могнонов** (Байкальский институт природопользования Сибирского отделения
Российской академии наук);
к.х.н. **Б.Л. Элиасов** (Восточно-Сибирский государственный технологический университет)

С.Б. Цыренова, Е.И. Чебунина, Ф.П. Балдынова.

Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии: Учебное пособие. -
Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2000. - 210 с.

В работе представлены основные разделы коллоидной химии: дисперсные системы, поверхностные явления, адсорбционное равновесие, агрегативная устойчивость и коагуляция коллоидных систем.

В каждом разделе рассмотрены основные теоретические положения, включены контрольные вопросы, примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для студентов вузов, колледжей и техникумов, изучающих курс коллоидной химии «Поверхностные явления и дисперсные системы».

Ключевые слова: Дисперсные системы, поверхностные явления, адсорбционное равновесие, коллоидные ПАВ, высокомолекулярные соединения (ВМС), агрегативная устойчивость и коагуляция, молекулярно-кинетические свойства, электрохимические свойства, структурно-механические свойства, оптические свойства и методы исследования дисперсных систем.

© Цыренова С.Б.с соавт., 2000г.

© ВСГТУ, 2000г.

Содержание

Предисловие	
Введение	
I. Дисперсные системы	
1.1. Контрольные вопросы	
1.2. Примеры решения задач	
1.3. Задачи для самостоятельного решения	
II. Поверхностные явления	
2.1. Контрольные вопросы	
2.2. Примеры решения задач	
2.3. Задачи для самостоятельного решения	
III. Адсорбционное равновесие	
3.1. Контрольные вопросы	
3.2. Примеры решения задач	
3.3. Задачи для самостоятельного решения	
IV. Коллоидные поверхностно-активные вещества	
4.1. Контрольные вопросы	
4.2. Примеры решения задач	
4.3. Задачи для самостоятельного решения	
V. Высокомолекулярные соединения	
5.1. Контрольные вопросы	
5.2. Примеры решения задач	
5.3. Задачи для самостоятельного решения	
VI. Агрегативная устойчивость и коагуляция коллоидных систем	
6.1. Контрольные вопросы	
6.2. Примеры решения задач	
6.3. Задачи для самостоятельного решения	
VII. Молекулярно-кинетические свойства	
7.1. Контрольные вопросы	
7.2. Примеры решения задач	
7.3. Задачи для самостоятельного решения	
VIII. Электрокинетические свойства дисперсных систем	
8.1. Контрольные вопросы	
8.2. Примеры решения задач	
8.3. Задачи для самостоятельного решения	
IX. Структурно-механические свойства дисперсных систем	
9.1. Контрольные вопросы	
9.2. Примеры решения задач	
9.3. Задачи для самостоятельного решения	
X. Оптические свойства и оптические методы исследования дисперсных систем	
10.1. Контрольные вопросы	
10.2. Примеры решения задач	
10.3. Задачи для самостоятельного решения	
Заключение	
Приложение 1	
Приложение 2	
Приложение 3	
Список использованной литературы	

Предисловие

Настоящее пособие предназначено для студентов университета, изучающих курсы коллоидной и физколлоидной химии.

Согласно существующей программе по коллоидной химии пособие включает разделы, предусмотренные программой.

Цель данного пособия состоит в том, чтобы познакомить студента, имеющего достаточные знания по физике и химии, со способами количественной оценки свойств дисперсных систем и, протекающими в них, коллоиднохимическими процессами.

Приведенные примеры расчетов относятся к области прикладной химии и должны способствовать развитию аналитического и логического мышления, использованию знаний в выполнении научно-исследовательской работы и выпускной квалификационной работы.

С целью облегчения расчетов в пособии даны примеры решения типовых задач, а достаточно широкий набор задач для самостоятельного решения позволяет индивидуализировать задания.

Авторы надеются, что предлагаемое пособие восполнит недостаток соответствующей учебной литературы.

Пособие, без сомнения не лишено недостатков, поэтому авторы будут благодарны за критические замечания и предложения.

Введение

Коллоидная химия по своему содержанию является наукой о дисперсных системах и поверхностных явлениях. По учебному плану вузовской подготовки она завершает цикл общехимических дисциплин и является теоретической основой специальных дисциплин.

Если химические дисциплины дают знания о свойствах веществ, то предметом изучения коллоидной химии являются свойства и закономерности поведения реальных тел, состоящих из различных веществ. Коллоидно-химические закономерности проявляются в самых разнообразных отраслях промышленного и сельскохозяйственного производства, растительном и животном мире, а также практически во всех сферах деятельности человека.

Для рационального управления технологическими процессами инженер-технолог должен владеть знаниями законов, которым подчиняются гетерогенные дисперсные системы, и умением количественно характеризовать и описать их свойства. Такая необходимость будет возрастать по мере совершенствования технологических процессов, повышения культуры производства.

В процессе обучения у каждого студента должно быть сформировано химическое и экологическое мышление.

1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Современная коллоидная химия - учение о высоко раздробленном состоянии вещества - с полным правом может быть названа наукой о коллоидах "kolla" - (греческое) - "клей" и "eidos" - "вид" и поверхностях.

Для объектов коллоидной химии характерны два общих признака: гетерогенность и дисперсность. Эти признаки были выделены одним из основоположников отечественной коллоидной химии Н. П. Песковым еще в начале 30-х годов. Выделение этих признаков полностью соответствует современному представлению об объектах коллоидной химии. Они позволяют расширить объекты этой науки и в то же время установить их границы. Все осо-

ные свойства, характерные для объектов коллоидной химии, являются функциями или следствием гетерогенности и дисперсности.

Гетерогенность, или многофазность, выступает в коллоидной химии как признак, указывающий на наличие межфазной поверхности, поверхностного слоя - основного объекта этой науки. Коллоидная химия концентрирует внимание в первую очередь на процессах и явлениях, происходящих на межфазных границах, в пограничных слоях. Таким образом, гетерогенность - важнейший признак объектов коллоидной химии. В учебнике “Физико-химические основы коллоидной науки” (1934г) Н.П.Песков писал: “...коллоидная система есть система гетерогенная, т.е. многофазная. С этой многофазностью коллоидных систем и фактом существования у них поверхности раздела связаны все самые существенные и самые характерные свойства коллоидов. Поэтому все те явления и закономерности, которые имеют место на поверхности раздела фаз, приобретают для нас особо важное значение и требуют специального изучения”...

Второй признак объектов коллоидной науки - дисперсность (раздробленность). Она определяется размерами тела по трем его измерениям. Дисперсии веществ могут иметь самую различную форму: сферическую, цилиндрическую, прямоугольную, а чаще неправильную. Для наглядности рассмотрим рисунок I.1. Здесь показано образование дисперсий при уменьшении размеров куба по трем его осям. При уменьшении размера в одном направлении (по оси Y) получается пленка или поверхностный слой (мембрана). При уменьшении размеров куба в 2-х направлениях (по оси X и Y) получаются нити, или капилляры, а уменьшение его размеров по всем трем измерениям (по оси X, Y, Z) приводят к образованию мелких частиц.

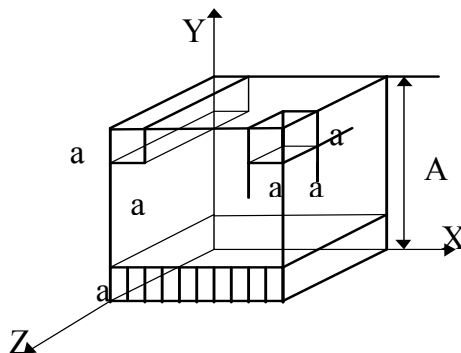


Рис. I.1. Образование дисперсий при уменьшении размеров куба.

При этом раздробленность определяется размером тела по той оси, уменьшением размера по которой она достигнута, т.е. наименьшим размером.

Мера дисперсности

Мерой раздробленности всякой дисперсной системы может служить либо поперечный размер частиц “а” (для сферических частиц - диаметр “d”, а для частиц, имеющих форму куба - ребро куба “l”), либо обратная ему величина $D=1/a$, называемая обычно дисперсностью, либо удельная поверхность $S_{уд}$, т.е. межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы. Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность или удельная поверхность, и наоборот. К коллоидным системам относятся системы, у которых значение “а” лежит в пределах 1-100 нм (10^{-7} - 10^{-5} см), а дисперсность - в пределах $1-100 \text{ нм}^{-1}$ ($10^7-10^5 \text{ см}^{-1}$). Верхний предел дисперсности коллоидных систем обусловлен тем, что при дальнейшем дроблении вещества в растворе уже будут находиться не агрегаты молекул, а отдельные молекулы, имеющие размер порядка 0,1 нм. Нижний предел дисперсности коллоидных систем определяется резким снижением интенсивности теплового движения частиц с поперечным размером больше 100 нм.

Несмотря на установленный предел в 100 нм в курсе коллоидной химии рассматриваются обычно и более грубодисперсные системы, размер частиц которых может достигать нескольких микрометров, а иногда и значительно больше.

Это целесообразно потому, что свойства подобных систем, называемых **микрорегетерогенными**, частицы которых хорошо видны в микроскоп, во многом совпадают со свойствами коллоидных, или иными словами ультрамикрорегетерогенных систем, частицы которых уже не видны в микроскоп. К микрорегетерогенным системам относятся порошки, суспензии, эмульсии, пены и ряд других систем, имеющих большое практическое значение.

Сравнительно малый размер коллоидных частиц определяет сходство некоторых свойств коллоидных систем и истинных растворов. С другой стороны, относительно большие размеры частиц коллоидных систем объясняют их неспособность проникать через полупроницаемую мембрану, малую диффузионную способность, способность оседать в достаточно мощном поле ультрацентрифуги.

Если говорить о размере частиц коллоидных систем, то необходимо иметь в виду два обстоятельства:

первое - "поперечный размер" имеет смысл, если частицы имеют сферическую форму или форму куба. Если же частицы по форме сильно отличаются от шара, то размер частиц зависит от направления, в котором производят измерение. Однако часто в коллоидной химии частицы приравнивают к сферическим и принимают, что эти частицы ведут себя так же как действительные частицы. Диаметр такой условной частицы называют "эквивалентным" диаметром.

Второе - в коллоидных системах частицы редко бывают одного размера. Системы с частицами одного размера называют **монодисперсными**. Их можно приготовить только искусственно, используя специальные приемы. Большинство же коллоидных систем **полидисперсно**, т.е. содержит частицы разных размеров.

По мере роста дисперсности увеличивается и удельная поверхность, приходящаяся на единицу объема.

$$S_{уд.} = S_{1,2} / v, \\ S_{уд.} = S_{1,2} / m, \quad (1.1)$$

где $S_{1,2}$ - поверхность между фазами 1 и 2;

V - суммарный объем дисперсной фазы на единицу массы.

Удельную поверхность дисперсной системы легко вычислить, если известны размер и форма частиц. Зная, что $S_{уд}$ равна отношению поверхности частицы $S_{1,2}$ к ее объему V_1 , для системы с кубическими частицами имеем:

$$S_{уд.} = S_{1,2} / V_1 = 6L^2 / L^3 = 6/L \quad (1.2)$$

для системы со сферическими частицами :

$$S_{уд.} = S_{1,2} / V_1 = 4 \pi r^2 / (4/3) \pi r^3 = 3 / r = 6 / d \quad (1.3)$$

В общем случае

$$S_{уд.} = S_{1,2} / V_1 = k / a = k D, \quad (1.4)$$

где $1/a$ - дисперсность;

k - коэффициент, зависящий от формы частиц.

Согласно уравнению (1.4) удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности "D" и обратно пропорциональна размеру частиц "a".

Классификация дисперсных систем.

Классифицировать дисперсные системы можно на основе следующих общих признаков:

- агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- размер и распределение частиц дисперсной фазы по размерам;
- вид дисперсной фазы;
- структура;
- межфазное взаимодействие;

Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы дисперсионной среды приведена в таблице 1.1.

Каждая система имеет свое обозначение и название: в числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы, а в знаменателе - дисперсионной среды. Систему жидкость/жидкость, например, называют эмульсией, а системы с газовой дисперсионной средой - аэрозолями.

Вторым отличительным признаком, по которому возможно осуществить классификацию всех дисперсных систем, является **размер частиц**. Обычно принято использовать величину обратную размеру частиц "а" и называемую дисперсностью "D", т.е.

$$D=1/a. \quad (1.5)$$

Для сферических частиц величина "а" равна диаметру этих частиц. Дисперсность, как и удельная поверхность [см. формулу (1.4)], обратно пропорциональна размеру частиц. С учетом этого, удельную поверхность можно представить в виде

$$S_{уд} = \frac{6D}{\rho}, \quad (1.6)$$

где ρ - плотность материала частиц дисперсной фазы, кг/м³

Классификация дисперсных систем в зависимости от размеров частиц дисперсной фазы приводится в таблице 1.2.

Таблица 1.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсные системы для дисперсных фаз		
	твердых	жидких	газовых
Жидкая	Т/Ж (золи, суспензии, гели, пасты)	Ж/Ж (эмульсии, кремы)	Г/Ж (газовые эмульсии, пены)
Твердая	Т/Т (твердые золи, сплавы)	Ж/Т (твердые эмульсии, пористые тела)	Г/Т (твердые пены, пористые тела)
Газовая	Т/Г (дым, пыль)	Г/Ж (туман)	Г/Г (маловероятны; образуются за счет флуктуации плотности)

В зависимости от размеров частиц различают два основных класса систем: **высокодисперсные** и **грубодисперсные** системы. Промежуточными среди них являются **среднедисперсные** системы.

Высокодисперсные системы характеризуются сравнительно небольшими размерами частиц, от 10^{-3} до 10^{-1} мкм (или от 1 до 100 нм) и значительной дисперсностью D. Высокодисперсные системы седиментационно-устойчивы, т.е. способны существовать длительное время, несмотря на действие гравитационного поля. Примером высокодисперсных систем являются коллоидные растворы (золи).

Грубодисперсные системы характеризуются сравнительно небольшими размерами и незначительной дисперсностью.

Свойства грубо- и высокодисперсных систем во многом отличаются, но наличие границы раздела фаз и раздробленность одной из них, т.е. дисперсность и гетерогенность, - то общее, что объединяет эти системы

Изменение свойств при переходе высокодисперсных систем в грубодисперсные происходит постепенно, через среднедисперсные системы.

С увеличением дисперсности, т.е. по мере снижения размеров частиц, интенсифицируются молекулярно-кинетические явления т.е. броуновское движение, диффузия, осмос; воз-

растает удельная поверхность, ускоряются физико-химические процессы на границе раздела фаз, уменьшается скорость седиментации (оседания) частиц под действием гравитации.

Таблица 1.2

Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы

Класс	Размеры частиц,		Дисперсность, м ⁻¹
	мкм	м	
Высокодисперсные	10 ⁻³ -10 ⁻¹	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷	10 ⁹
Среднедисперсные	0,1-10	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵	10 ⁷ -10 ⁵
Грубодисперсные	больше 10	больше 10 ⁻⁵	меньше 10 ⁵

Таким образом, размер частиц (или дисперсность) является одним из важнейших количественных показателей дисперсных систем, определяющих их качественные особенности.

Третий признак, по которому классифицируют все дисперсные системы, обусловлен видом дисперсной фазы. Дисперсную фазу могут составлять частицы, пленки, мембраны, нити или капилляры.

Различают **трехмерные** (частицы), **двухмерные** (нити, волокна, капилляры, поры) и **одномерные** (мембраны, пленки) дисперсные фазы.

Кроме общих признаков, которые охватывают все дисперсные системы, существует ряд частных признаков. Эти признаки характерны только для некоторых дисперсных систем. В основу частной классификации положены:

- 1) способы получения дисперсных систем;
- 2) структурно механические свойства;
- 3) взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой;
- 4) устойчивость дисперсных систем.

Классификация по структуре

Все дисперсные системы можно разделить на два класса - **свободно дисперсные**, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться свободно (суспензии, эмульсии, золи, в т.ч. аэрозоли) и **связнодисперсные**, в которых одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена. К ним относятся капиллярно-пористые тела, мембраны - тонкие пленки, гели, студни, пены - жидкие сетки с воздушными ячейками, твердые растворы.

Классификация по межфазному взаимодействию

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

В зависимости от этого дисперсные системы могут быть **лиофильными** и **лиофобными**.

Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, а для вторых - слабое.

Лиофильные системы термодинамически устойчивы ($\Delta G \leq 0$) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Системы, в которых самопроизвольного диспергирования не происходит, могут быть названы лиофобными, но лиофилизированы в той или иной степени.

Способы получения дисперсных систем

Для получения дисперсных систем используют самые различные методы, но все они сводятся либо к дроблению крупных кусков вещества до требуемой дисперсности, либо к

объединению молекул или ионов в агрегаты с размерами дисперсной фазы. В соответствии с этим существуют методы получения систем:

- 1) диспергирования;
- 2) конденсации.

Диспергационные методы получения дисперсных систем

1. Механическое диспергирование.

Эти методы основаны на механических способах преодоления межмолекулярных сил. Накопление свободной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы.

$$\Delta F \gg 0$$

Диспергированием называют измельчение твердых или жидких тел в инертной среде. При этом сильно увеличивается дисперсность вещества и образуется дисперсная система, обладающая удельной поверхностью.

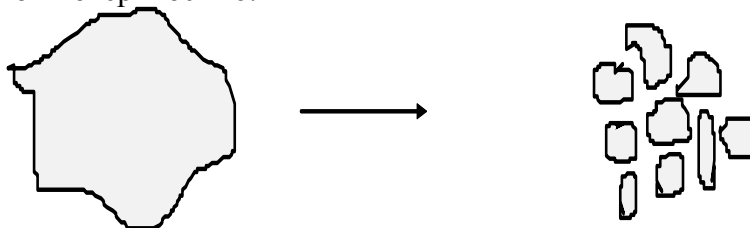


Рис. 1.2. Схема процесса диспергирования

Диспергирование может идти в результате процесса раздавливания, истирания, дробления.

К диспергирующим устройствам относятся шаровые, стержневые, коллоидные мельницы, вальцы, краскотерки.

2. Физико - химическое дробление осадков (пептизация).

Пептизацией называют расщепление на первичные частицы под действием внешней среды агрегатов, возникающих в результате обратимой коагуляции дисперсных систем.

Существуют три способа перевода осадка в коллоидный раствор:

а. **Адсорбционная пептизация.** В этом случае отталкивание частиц осадка друг от друга вызывается двойным электрическим слоем, образующимся на поверхности частиц, при адсорбции ионов добавляемого электролита - стабилизатора.

б. **Пептизация путем поверхностной диссоциации.** Она связана с образованием двойного электрического слоя (ДЭС) методом поверхностной модификации. Пептизатор здесь способствует процессу диссоциации с поверхности, вызывая образование растворимых соединений на поверхности частиц.

в. Наиболее распространенным способом является **пептизация путем промывания осадка.**

Применяется в том случае, когда на поверхности частиц в осадке есть двойные электрические слои, но они сжаты вследствие большой концентрации электролита. При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшается, двойные слои увеличивают свою толщину; силы электростатического отталкивания между частицами будут действовать на более далеких расстояниях и вызовут коллоидное растворение осадка.

Однако не всякий, полученный при коагуляции осадок, поддается пептизации. Важнейшие условия эффективной пептизации заключаются в следующем:

- к пептизации способны только свежеполученные осадки, так как увеличение продолжительности контакта частиц дисперсной фазы между собой приводит к постепенному уплотнению осадка и вытеснению жидкой фазы из его структуры;
- необходимо добавление небольших количеств электролита - пептизатора, в ином случае может вновь наступить коагуляция;
- пептизации способствует перемешивание и нагревание.

Образование систем высокой дисперсности по конденсационному механизму возможно, если, с одной стороны, возникает большое число зародышей новой, термодинамически более стабильной фазы, с другой стороны, скорость роста этих зародышей лежит в области определенных (умеренных) значений.

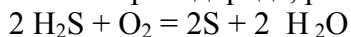
Факторы, которые приводят к появлению метастабильности исходной системы, подразделяются на две группы: **химические**, т.е. протекание химических реакции, приводящих к возникновению высоких концентрации слаборастворимого соединения, и **физические**, такие как изменения давления, температуры.

Любая химическая реакция, приводящая к образованию нерастворимого, а в случае конденсированных фаз, и летучего продукта (или, наоборот, нелетучего - при взаимодействии газов), может быть использована для получения коллоидной системы.

К образованию золь приводят различные химические реакции:

- окисления-восстановления,
- обмена,
- гидролиза и др.

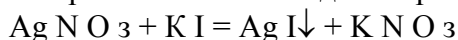
Реакции окисления. Примером таких процессов является образование золя при взаимодействии сероводорода, растворенного в гидротермальных водах, с кислородом



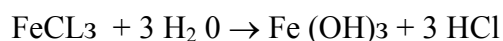
Реакции восстановления. Эти реакции лежат в основе многочисленных методов получения золь золота и серебра при взаимодействии солей этих металлов с различными восстановителями: фосфором, таннином, формальдегидом, ацетоном.



Реакции обмена. Этим способом получают золи галогенидов, сульфидов, оксидов и гидроксидов металлов. Характерным примером синтеза золь и использованием реакции обмена является получение гидрозоль иодида серебра. Эти золи часто служат моделями при изучении различных коллоидных процессов.



Гидролиз солей. Эти процессы широко распространены в природе и имеют важное значение в технике. Они широко применяются для очистки сточных вод. Примером служит реакция гидролиза хлорного железа.



Образование дисперсной фазы (преимущественно грубодисперсной) при выделении газовой фазы является важным технологическим процессом при получении разнообразных пенобетонов (обычно с выделением CO_2 за счет реакции $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$), пенопластов, микропористой резины и других отвержденных пен). Сходные процессы протекают в хлебопекарном и кондитерском тесте.

При физической конденсации пути создания метастабильности исходной системы обычно связаны с изменением температуры, реже - давления в системе, а также состава растворителя.

Конденсация паров. Сущность метода заключается в том, что в газообразной системе при изменении температуры давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью или твердым телом и в газовой фазе возникает новая жидкая или твердая фаза. Система становится гетерогенной, образуются аэрозоли (туман, дым).

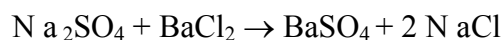
Замена растворителя. Метод основан на изменении состава среды таким образом, что химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы.

Так может быть получен золь канифоли. Если насыщенный раствор канифоли в этиловом спирте влить в большой объем воды, то полученный раствор в спиртоводной среде оказывается пересыщенным. Пересыщение приводит к агрегированию частиц канифоли, система становится гетерогенной, образуется коллоидная система - золь канифоли.

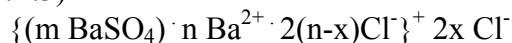
Таким образом, могут быть получены гидрозоль серы, фосфора, мышьяка, многих органических веществ.

3. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ РАЗЛИЧНЫХ ЗОЛЕЙ

Мицелла - это отдельная частица дисперсной фазы коллоидной системы с жидкой дисперсной средой. Рассмотрим образование мицеллы на примере реакции хлорида бария с сульфатом натрия.



Избыток одного из компонентов действует как стабилизатор коллоидного раствора. Пусть в избытке находится BaCl_2 . Вначале образуется агрегат мицеллы, являющийся мельчайшим кристалликом. (см.рис. 1.3)



агрегат .

ядро .

частица .

мицелла .

Рис.1.3. Схематическое строение коллоидной мицеллы.

На поверхности кристалла BaSO_4 имеются вакантные места, которые занимают ионы Ba^{2+} . Иными словами, ионы Ba^{2+} вследствие избирательной адсорбции достраивают кристаллическую решетку. Они придают поверхности ядра положительный заряд и называются **потенциалопределяющими ионами**. Ионы Cl^- , образующиеся при диссоциации BaCl_2 , имеют отрицательный заряд (противоположный) заряду поверхности. Под действием электростатических сил ионы Cl^- притягиваются к ядру, нейтрализуя его заряд. Эти ионы носят название **противоионов**.

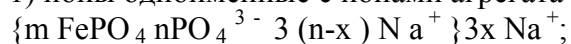
Противоионы находятся в тепловом движении. Часть противоионов ($n-x$) находящихся в непосредственной близости от ядра, связаны с ним помимо электростатических сил **адсорбционными** силами, образуя **адсорбционный слой**. Агрегат вместе со слоем потенциалопределяющих ионов и противоионов называется **коллоидной частицей**, которая имеет электрический заряд (совпадающий с зарядом потенциалопределяющего слоя).

Другая часть противоионов (x), вследствие теплового движения и электростатического отталкивания между одноименными ионами, находится на некотором удалении от ядра, образуя **диффузионный слой**. Заряды потенциалопределяющих ионов и противоионов полностью скомпенсированы, поэтому мицелла электронейтральна.

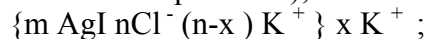
Типы потенциалопределяющих ионов

Потенциалопределяющим ионом может быть любой ион, способный достраивать кристаллическую решетку нерастворимого соединения. Различают три типа потенциалопределяющих ионов:

1) ионы одноименные с ионами агрегата

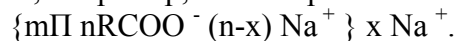


2) изоморфные ионы (т.е. ионы, имеющие близкое строение по отношению к ионам кристаллической решетки);



(иону I изоморфны ионы галоидов Cl^- , Br^-);

3) органические ионы большого размера, обладающие высокой адсорбционной способностью, например, соли жирных кислот, являющихся стабилизаторами латексов :



Принципы построения мицелл

- 1) Агрегат мицеллы должен быть нерастворимым соединением.
- 2) Потенциалопределяющими ионами могут быть ионы, входящие в дисперсную фазу, изоморфные им ионы, органические ионы с высокой адсорбционной способностью.
- 3) Противоионы образуют с потенциалопределяющим ионом растворимое соединение
- 4) Мицелла в целом электронейтральна.

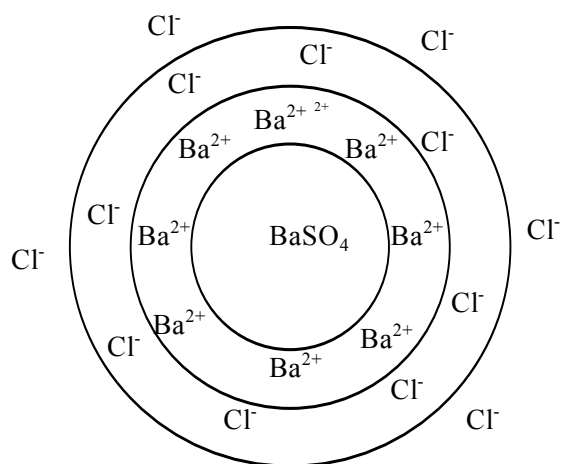


Рис. 1.4. Схематическое изображение коллоидной мицеллы

1.1. Контрольные вопросы

1. Назовите два характерных признака коллоидных систем.
2. Дайте понятие гетерогенности.
3. Дайте понятие дисперсности.
4. Что такое “мера дисперсности”?
5. Какие размеры имеют частицы дисперсных систем.
6. Дайте понятие микрогетерогенных систем.
7. Каким образом определяется размер частиц дисперсных систем?
8. Дайте понятие монодисперсных и полидисперсных систем.
9. Что такое “удельная поверхность”?
10. По каким признакам можно провести классификацию дисперсных систем? Каковы общие и частные признаки классификации?
11. Дать классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
12. Дать классификацию дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы.
13. Как классифицируются дисперсные системы по виду дисперсной фазы?
14. Назовите частные признаки классификации дисперсных систем.
15. Как классифицируются дисперсные системы по структуре?
16. Каким образом проводится классификация дисперсных систем по межфазному взаимодействию?
17. Назовите методы получения дисперсных систем.
18. Что называется пептизацией?
19. Назовите способы перевода осадка в коллоидный раствор.
20. Каким образом происходит образование дисперсных систем по конденсационному механизму?
21. Что такое коллоидная мицелла?
22. Назовите принципы построения коллоидной мицеллы.
23. Назовите три типа потенциалопределяющих ионов.

1.2. Примеры решения задач

1. При конденсации тумана, состоящего из капель кадмия, образовалось $12 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ жидкого кадмия. Поверхностное натяжение при температуре конденсации равно $570 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Свободная поверхностная энергия всех капель составляла 53 Дж. Вычислите дисперсность и диаметр капель жидкого кадмия.

Решение. Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению:

$$G_s = \sigma S.$$

Связь между удельной поверхностью $S_{уд}$, поверхностью S , объемом V и дисперсностью D выражается соотношением:

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = 6D.$$

Поверхность капель тумана составляет $S = 6 DV$.

Дисперсность капель кадмия равна

$$D = \frac{G_s}{\sigma 6V} = \frac{53}{570 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 12,5 \cdot 10^{-6}} = 1,24 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}.$$

Диаметр капель кадмия равен $d = 1 / D = 8,1 \cdot 10^{-7}$ м.

2. Рассчитайте полную поверхностную энергию 10 г эмульсии гексана в воде с концентрацией 70% массовых и дисперсностью $D = 1 \text{ мкм}^{-1}$ при температуре 298 К. Плотность гексана при этой температуре $0,655 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $18,41 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения гексана $d\sigma/dT = -0,104 \text{ мДж/(м}^2 \text{ К)}$.

Решение. Полная поверхностная энергия рассчитывается по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$U_s = [\sigma - T (d\sigma / dT)] S.$$

Поверхность S капель бензола 70 %-ной эмульсии массой 10 г составляет

$$S = 6DV = 6D \frac{m}{\rho} = \frac{6,1 \cdot 10^6 \cdot 10 \cdot 0,7 \cdot 10^{-3}}{655} = 64 \text{ м}^2;$$

$$U_s = (18,41 \cdot 10^{-3} + 0,104 \cdot 10^{-3} \cdot 298) 64 = 3,16 \text{ Дж}.$$

3. Определите энергию Гиббса G_s водяного тумана массой $m = 4$ г при 293 К, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,7 \text{ мДж/м}^2$, плотность воды $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$, дисперсность частиц $D = 50 \text{ мкм}^{-1}$.

Решение. Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению:

$$G_s = \sigma s.$$

Связь между удельной поверхностью $S_{уд}$, поверхностью S , объемом V и дисперсностью D выражается соотношением:

$$S_{уд} = S / V = 6 D.$$

Отсюда поверхность капель тумана составляет:

$$S = 6 D V = 6 D m / \rho \quad \text{и}$$

$$G_s = 6 D (m/\rho) \sigma = 6 \cdot 5 \cdot 10^7 (4 \cdot 10^{-3} / 998) \cdot 0,0727 = 87,41 \text{ Дж}.$$

4. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 75 % (масс) и дисперсностью $D = 2 \text{ мкм}^{-1}$ при температуре 313 К. Плотность бензола при этой температуре равна $0,858 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $\sigma = 32,0 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола

$$d\sigma / dT = 0,13 \text{ мДж / (м}^2 \text{ К)}.$$

Решение. Полная поверхностная энергия U_s рассчитывается по уравнению Гиббса - Гельмгольца:

$$U_s = [\sigma - T (\frac{d\sigma}{dT})] S.$$

Поверхность S капель бензола 75 %-ной эмульсии массой $m = 5$ г составляет

$$S = 6DV = 6D \frac{m}{\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3}}{858} = 52,4 \text{ м}^2.$$

Отсюда

$$U_s = (32,0 \cdot 10^{-3} + 0,13 \cdot 10^{-3} \cdot 313) 52,4 = 3,81 \text{ Дж}.$$

5. Определите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре диаметром $d=1 \cdot 10^{-3}$ м она поднимается на высоту $h=32,6 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность жидкости $\rho=1000$ кг/м³. Краевой угол смачивания равен 0° .

Решение. При использовании метода поднятия жидкости в капилляре для расчета применяют уравнение Жорена:

$$\sigma = (\rho g h r \cos \theta) / 2;$$

$$\sigma = (10^3 \cdot 9,81 \cdot 32,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1) / 2 = 79,9 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

6. Две вертикальные параллельные пластинки частично погружены в жидкость на расстоянии $d = 1$ мм друг от друга. Угол смачивания пластинок жидкостью составляет 30° . Поверхностное натяжение жидкости $\sigma=65$ мДж/м², разность плотностей жидкости и воздуха $\rho=1$ г/см³. Рассчитайте избыточное давление в жидкости и силу взаимного притяжения пластинок, если их размеры составляют 5x5 см.

Решение. Капиллярное (избыточное) давление в жидкости между параллельными пластинками рассчитывают по формуле

$$\Delta P = 2 \sigma \cos \theta / d = (2 \cdot 65 \cdot 10^{-3} \cdot 0,87) / 1 \cdot 10^{-3} = 113,1 \text{ Па.}$$

При смачивании поверхности пластинок избыточное давление уменьшает внутреннее давление в жидкости, что приводит к ее поднятию по сравнению с уровнем жидкости в сосуде и появлению силы, прижимающей пластины:

$$F = \Delta P \cdot S = 113,1 \cdot 0,05 \cdot 0,05 = 0,28 \text{ Н.}$$

Такую силу надо приложить к каждой пластинке перпендикулярно ее поверхности, чтобы оторвать пластинки друг от друга.

1.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Золь сернокислого бария получен смешением равных объемов растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 . Написать формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к аноду?

2. Для получения золя AgCl смешали $10 \cdot 10^{-6}$ м³ 0,02 н раствора KCl и $100 \cdot 10^{-6}$ м³ 0,05 н раствора AgNO_3 .

Написать формулу мицеллы этого золя и указать направление движения частиц при электрофорезе.

3. Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ получен смешением равных объемов растворов AlCl_3 и NaOH . Написать формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы движутся к катоду?

4. Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом гидролиза FeCl_3 . Напишите формулу мицеллы, если считать, что стабилизатором золя является раствор оксихлорида железа.

5. Написать формулу мицеллы AgI , если в качестве стабилизатора взят нитрат серебра. Каков знак заряда коллоидных частиц?

6. Гидрозоль сернистой ртути получен пропусканием H_2S через водный раствор оксида ртути. Написать уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы, если стабилизатором является H_2S . Каков знак заряда коллоидных частиц?

7. Заряд частицы гидрозоля SiO_2 возникает в результате диссоциации кремниевой кислоты, образующейся на поверхности коллоидных частиц при взаимодействии поверхностных молекул SiO_2 с H_2O .

Написать формулу мицеллы золя.

8. Золь As_2S_3 получен пропусканием через разбавленный водный раствор оксида мышьяка /Ш/, стабилизатором золя является H_2S . Написать уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы. Каков знак заряда коллоидных частиц?

9. Золь $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получен смешением равных объемов растворов CdCl_2 и NaOH . Написать формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если частицы движутся к катоду?

10. Определите энергию Гиббса поверхности 5г тумана воды, если поверхностное натяжение капель жидкости составляет $71,96 \text{ м Дж/м}^2$, а дисперсность частиц 60 мкм^{-1} . Плотность воды примите равной $0,997 \text{ г/см}^3$.

11. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом $3,5 \text{ см}^3$. Определите, на сколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути примите равным $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

12. Определите поверхностное натяжение бензола при 293, 313 и 343 К. Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна $61,9 \text{ мДж/м}^2$. Температурный коэффициент $d\sigma / dT = -0,13 \text{ м Дж/ (м}^2 \text{ К)}$

13. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55% (масс) и дисперсностью 3 мкм^{-1} при температуре 313 К. Плотность бензола $0,858 \text{ г/ см}^3$, межфазное поверхностное натяжение $26,13 \text{ мДж/ м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \text{ К)}$.

14. Рассчитайте поверхностное натяжение ртути, если в стеклянном капилляре радиусом $0,16 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ столбик ее опустился на $0,012 \text{ м}$ ниже уровня ртути в сосуде. Плотность ртути равна $13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Краевой угол смачивания равен 130° .

15. Вычислите поверхностное натяжение глицерина, если в стеклянном капилляре с радиусом $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ он поднимается на высоту $27 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Плотность глицерина равна $1,26 \cdot 10^3 \text{ кг/ м}^3$. Краевой угол смачивания равен нулю.

16. Найдите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре с диаметром 2 мм она поднимается на высоту 15 мм. Плотность жидкости $0,998 \text{ г/см}^3$, краевой угол мениска равен 0° . Сделайте предположение о природе жидкости.

17. Для определения поверхностного натяжения воды взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра и измеряют диаметр шейки капли в момент ее отрыва. Оказалось, что масса 318 капель воды равна 5 г, а диаметр шейки капли – 0,7 мм. Рассчитайте поверхностное натяжение воды.

18. Вычислите поверхностное натяжение воды, определяемое методом капиллярного поднятия, если при 298 К вода поднялась в капилляре на высоту 35,3 мм. Диаметр капилляра определен путем измерения длины столбика и массы ртути, заполнившей капилляр под давлением: длина столбика ртути составила 8,04 см, масса его 0,565 г. Плотность ртути $13,54 \text{ г/см}^3$, плотность воды $0,997 \text{ г/см}^3$.

19. Покажите, чему равна разность $h_1 - h_2$ воды в двух сообщающихся капиллярах с диаметрами d_1 и d_2 . Плотность и поверхностное натяжение жидкости равны соответственно d_1 и d_2 , ρ и σ , углы менисков равны нулю.

20. На какую высоту поднимается вода между двумя вертикальными стеклянными пластинками, частично погруженными в эту жидкость, если расстояние между ними $0,5 \text{ мм}$? Плотность и поверхностное натяжение воды соответственно равны $0,997 \text{ г/см}^3$ и $71,96 \text{ мДж/м}^2$. Краевой угол примите равным 0° .

21. Между двумя параллельными пластинками находится слой воды толщиной $0,5 \text{ мкм}$. Рассчитайте давление, сжимающее пластины, если угол смачивания равен нулю, поверхностное натяжение воды равно $71,96 \text{ мДж/м}^2$. Определите силу, которую необходимо приложить для отрыва пластин друг от друга, если размер каждой $10 \times 10 \text{ см}$.

22. Капля воды массой 0,1 г введена между двумя параллельными стеклянными пластинками, причем краевой угол равен нулю. Какова сила притяжения между пластинками, если они находятся на расстоянии 1 мкм друг от друга. Поверхностное натяжение воды составляет $71,96 \text{ мДж/м}^2$, плотность воды $0,997 \text{ г/см}^3$.

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Для всех коллоидных систем, частицы которых суспендированы в инертной среде и образуют в ней физическую поверхность раздела, процесс диспергирования означает значительное увеличение поверхности энергии системы. Величина работы, которую необходимо

затратить на увеличение поверхности на 1 см^2 (или на образование этой поверхности), выраженная в н/м, численно равная свободной поверхностной энергии на 1 см^2 поверхности, называется поверхностным натяжением σ . Поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, и в критической точке, при которой поверхность раздела “жидкость – пар” исчезает, поверхностное натяжение равно нулю. Чем меньше σ на границе раздела двух жидкостей $\sigma_{1,2}$, тем выше взаимная растворимость и при критической температуре по правилу Антонова поверхностное натяжение $\sigma_{1,2}$ на границе двух взаимно ограниченных растворимых жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с воздухом

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (2.1)$$

Процессы, происходящие на поверхности раздела фаз, называются поверхностными явлениями (смачивание, адсорбция).

Поверхностные явления зависят от природы вещества и величины поверхности.

Если для чистых индивидуальных веществ величина σ имеет определенное значение, то для растворов σ зависит не только от природы жидкости-растворителя, второй граничащей среды, температуры, но и от природы и количественного содержания растворенного вещества.

Обозначим через σ_0 поверхностное натяжение растворителя, через σ - поверхностное натяжение раствора. При растворении вероятны следующие случаи:

- 1) $\sigma > \sigma_0$ - растворенное вещество (ПИБ) повышает поверхностное натяжение растворителя;
- 2) $\sigma = \sigma_0$ - растворенное вещество не изменяет поверхностного натяжения растворителя;
- 3) $\sigma < \sigma_0$ - растворенное вещество (ПАВ) понижает поверхностное натяжение растворителя.

На рис. 2.1 приведены кривые изменения σ в зависимости от концентрации растворенного вещества (при $T = \text{const}$).

При больших концентрациях кривая 3 стремится к постоянному значению. В этих условиях на поверхности образуется плотный мономолекулярный слой ПАВ.

Любая поверхность раздела фаз обладает свободной поверхностной энергией, т.к. межмолекулярные силы сцепления в граничных фазах неодинаковы. Интенсивность межмолекулярных сил внутри данной фазы можно характеризовать каким-либо свойством, зависящим от сил сцепления между молекулами, например дипольным моментом μ , диэлектрической проницаемостью ϵ или поверхностным натяжением на границе с другой определенной фазой $\sigma_{1,2}$.

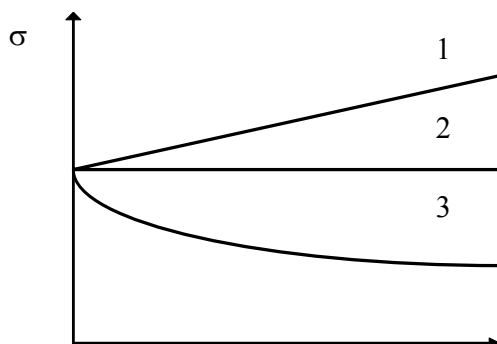


Рис. 2.1. Зависимость σ от концентрации раствора:
 1,2 – кривые для поверхностно-инактивных веществ;
 3 - кривая для поверхностно-активных веществ

Удельная свободная энергия, поверхностная энергия $\sigma_{1,2}$ определяется соотношением $\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2$, где σ_1 и σ_2 - удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натя-

жение) первой и второй фаз на границе с воздухом (собственным паром). Свободная поверхностная энергия F системы пропорциональна общей поверхности раздела фаз S :

$$F = \sigma S. \quad (2.2)$$

Высокая свободная поверхностная энергия - характерное свойство дисперсных систем. Изменение величины поверхности раздела всегда сопровождается энергетическими изменениями в системе - поглощением или выделением тепла. Выражение для теплового эффекта этого процесса может быть выведено на основе уравнения Гиббса - Гельмгольца. При постоянной температуре и давлении бесконечно малое изменение поверхности раздела dS , вызовет бесконечно малое изменение свободной энергии dF , откуда

$dF = \sigma dS$, согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца.

$$H = F - T\left(\frac{dF}{dT}\right)_p. \quad (2.3)$$

Проследим изменение энтальпии H при изменении поверхности раздела S . Для этого берем производную H по S и получаем:

$$\left(\frac{dH}{dS}\right)_{p,T} = \left(\frac{dF}{dS}\right)_{p,T} - T \frac{d}{dS} \left(\frac{dF}{dT}\right)_p = \sigma - T\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p, \quad (2.4)$$

где $\left(\frac{dH}{dS}\right)_{p,T}$ - тепловой эффект, сопровождающий уменьшение поверхности раздела фаз на 1 см^2 ;

$-T\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p$ - тепловой эффект образования новой поверхности на 1 см^2 (скрытая теплота образования поверхности).

Согласно современной теории (работы П.А.Ребиндера и ученых его школы) дисперсные системы делятся на лиофобные и лиофильные по величине свободной межфазной энергии $\sigma_{1,2}$. Условие существования лиофобной системы может быть выражено $\sigma_{2,1} > \sigma_m$, где σ_m - некоторая граничная величина, которая характеризует среднюю кинетическую энергию теплового движения частиц:

$$\sigma_b = \gamma \frac{KT}{\delta^2}, \quad (2.5)$$

где γ - безразмерный множитель;

k - постоянная Больцмана;

δ - дисперсность частиц, участвующих в броуновском движении.

Условие существования лиофильной коллоидной системы может быть выражено $\sigma_{1,2} < \sigma_m$. Такие лиофильные системы образуют мыла, красители, самопроизвольно образующиеся эмульсии.

Смачивание жидкостью твердого тела можно рассматривать как результат действия сил поверхностного натяжения. Нанесем каплю жидкости на твердую поверхность. Из рис.2.2 видно, что окружность капли является границей взаимодействия трех сред: жидкости 1, воздуха 2 и твердого тела 3. Эти среды разделены поверхностями раздела фаз: поверхность "жидкость - воздух" с поверхностным натяжением $\sigma_{1,2}$; поверхность "жидкость - твердое тело" с поверхностным натяжением $\sigma_{1,3}$; поверхность "воздух - твердое тело" с поверхностным натяжением $\sigma_{2,3}$. Таким образом, на единицу длины периметра смачивания действуют три силы $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$ и $\sigma_{2,3}$, обозначенные на рис.2.2 соответствующими векторами, направленными касательно к соответствующей поверхности раздела.

В случае образования равновесного краевого угла θ все три силы должны уравновесить друг друга. Силы $\sigma_{2,3}$ и $\sigma_{1,3}$ действуют на плоскости поверхности твердого тела, сила $\sigma_{1,2}$ направлена под углом θ к данной плоскости.

Учитывая, что точка приложения трех сил может только передвигаться по поверхности, но не может от нее оторваться, вместо силы $\sigma_{1,2}$ необходимо взять ее проекцию на плоскость, т.е. $\sigma_{1,2} \cdot \cos \theta$.

В этом случае условие равновесия отражается уравнением:

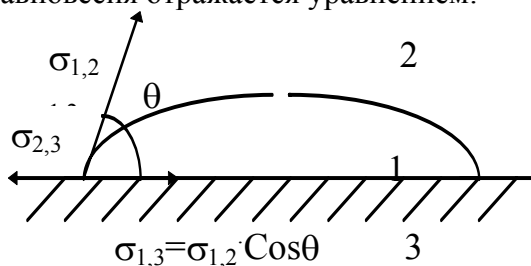


Рис. 2.2. Зависимость краевого угла смачивания от величин поверхностного натяжения $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$; 1-жидкость; 2- воздух; 3- твердое тело

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta \quad \text{или}$$

$$\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} \cos \theta.$$

Решив это уравнение относительно $\cos \theta$, получим:

$$\cos \theta = (\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}) / \sigma_{1,2}. \quad (2.6)$$

$\cos \theta$ характеризует способность жидкости смачивать данную поверхность. Его называют “смачиванием” и обычно обозначают через W . При полном смачивании $\theta = 0$ и $W = 1$. т.е. в данном случае поверхность твердого тела лиофильна по отношению к капле. В случае, если поверхность твердого тела лиофобна, то наблюдается картина, изображенная на рис. 2.3, где угол может иметь значение больше 90°

Исследование смачивания позволяет подойти к изучению свойства твердых тел - к взаимоотношению поверхности твердого тела и окружающей жидкости.

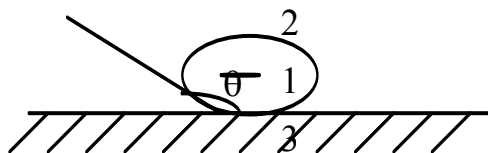


Рис. 2.3. Капля смачивающей жидкости на поверхности твердого тела: 1 - жидкость; 2 - воздух ; 3 - твердое тело.

Адгезия - это самопроизвольное поверхностное явление, которое приводит к снижению поверхностной энергии. Адгезия и смачивание жидкости относятся к одному из видов адгезионного взаимодействия. Его особенности определяются как свойствами твердой поверхности так и свойствами жидкости.

Адгезией (сцеплением, притяжением или прилипанием) называют связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. К конденсированным телам относятся жидкие и твердые тела. При адгезии сохраняется граница раздела фаз, образованная двумя твердыми телами, твердым телом и жидкостью, т.е. граница раздела **т-т** и **ж-т**. Возможна адгезия двух разнородных жидкостей на границе раздела **ж-ж**.

В зависимости от свойств прилипшего тела различают адгезию **жидкости**, **упруго вязкопластичных масс**, **частиц** и **пленок**. Эти виды адгезии имеют много общего. Во всех случаях - это связь между конденсированными телами на границе раздела фаз, для нарушения которой необходимо внешнее воздействие.

Самопроизвольно идут процессы, связанные с уменьшением поверхностной энергии, в данном случае энергии Гиббса.

$$\Delta G_s < 0$$

В результате адгезии удельная свободная поверхностная энергия уменьшается на величину, которая характеризует работу адгезии W_a . Поэтому можно записать

$$\Delta G_s + W_a = 0 \quad (2.7)$$

$$W_a = -\Delta G_s \quad (2.8)$$

Равновесная работа адгезии в расчете на границу поверхности раздела фаз определяется выражением

$$W_a = (\sigma_{1,3} + \sigma_{2,3}) - \sigma_{1,2}, \quad (2.9)$$

где: $\sigma_{1,2}$; $\sigma_{1,3}$ и $\sigma_{2,3}$ - поверхностные натяжения тел 1 и 2 после адгезии, тела 1 и тела 2 до адгезии на границе со средой 3 (см. рис. 2.4).

Если тело 1- является жидким, 2- газообразным, 3 - твердым (рис. 2.3) можно записать:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos \theta$$

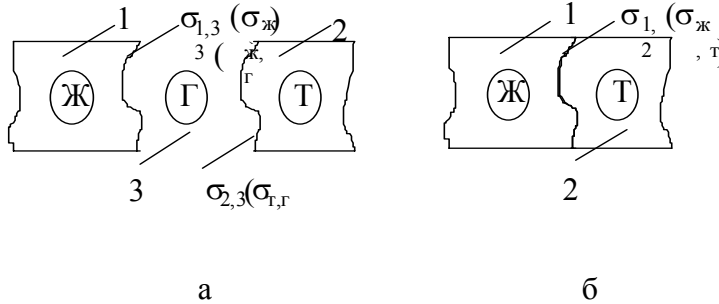


Рис. 2.4. Взаимодействие двух тел до адгезии (а) и после адгезии (б).

$$\sigma_{жг} \cos \theta = \sigma_{тг} - \sigma_{тж}$$

$$\cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}$$

Исходя из указанных уравнений (закон Юнга) равновесную работу адгезии жидкости можно определить:

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta). \quad (2.10)$$

Равновесную работу адгезии можно сопоставить с равновесной работой когезии. После нарушения когезии тела 1 по линии АА (рис. 2.5) образуются две поверхности,

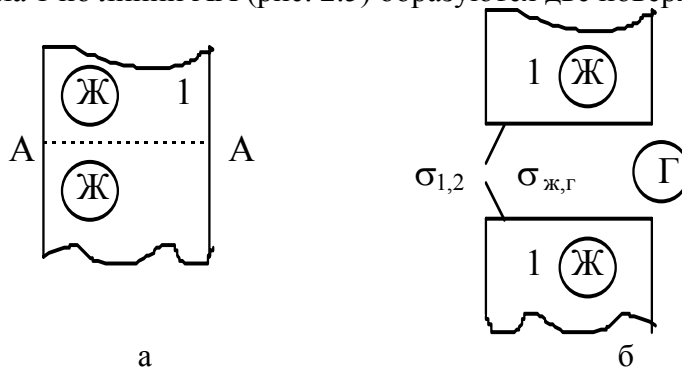


Рис. 2.5. Когезионное взаимодействие (а) и (б) до и после нарушения

соприкасающиеся со средой 2. Равновесная работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения:

$$W_k = 2 \sigma_{1,2}. \quad (2.11)$$

В случае нарушения когезионной целостности жидкости в воздушной среде равновесная работа когезии

$$W_k = 2 \sigma_{жг}. \quad (2.12)$$

Работа адгезии может быть больше работы когезии в связи с равновесным характером адгезионного взаимодействия (за счет химической связи, капиллярных эффектов, возникновения двойного электрического слоя в зоне контакта и других причин). Соотношение

$$f = W_a - W_k \quad (2.13)$$

определяет коэффициент растекания одной фазы (жидкой) по поверхности другой (твердой или жидкой) фазы.

В случае $f > 0$ растекание имеет место, если $f < 0$ растекания не происходит.

Изменять в значительных пределах лиофильность твердой поверхности можно, применяя, так называемые “поверхностно-активные вещества” /ПАВ/, которые обладают амфифильной природой, например, стеариновая кислота, имеющая полярную гидрофильную часть и углеводородную группу - гидрофобную часть. Такую молекулу схематически изображают следующим образом:



где черточка - неполярный радикал, кружок - полярная группа /карбоксил/.

Если твердая поверхность гидрофильна, то ей будет близка по природе карбоксильная группа. При достаточно большом числе молекул стеариновой кислоты они ориентируются на поверхности, образуя своеобразный адсорбционный частокол молекул ПАВ, меняющих таким образом полярность поверхности, которая становится гидрофобной.

На рис.2.6 показано, каким образом может, например, поверхность кожи из гидрофильной (а) стать гидрофобной, (б) в случае, когда на ней образуется адсорбционный слой молекул ПАВ.

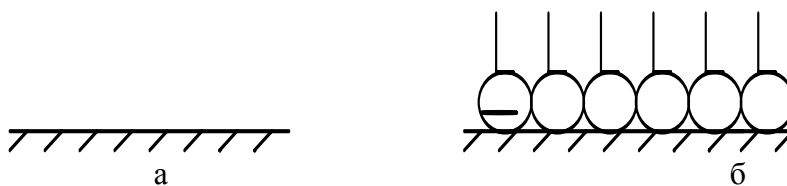


Рис. 2.6.Изменение лиофильности кожи в случаях:
а - без применения ПАВ; б - с использованием ПАВ.

В случаях, если клей находится в жидком или пластичном состоянии (иногда в высокоэластичном), для проявления адгезии необходимо, чтобы клей достаточно хорошо смачивал поверхность субстрата. Из термодинамики известно, что смачивание поверхности твердого тела происходит в том случае, если при этом уменьшается свободная энергия, т.е., если $\Delta F < 0$.

Смачивание всегда сопровождается выделением тепла (процесс экзотермический).

В случае смачивания энергия системы изменяется по уравнению

$$\Delta U_{см} = \Delta U_{тв} + \Delta U_{ж} + \Delta U_{тв ж} \quad (2.14)$$

где $U_{см}$ - энергия смачивания;

$U_{тв}$ - энергия поверхности субстрата;

$U_{ж}$ - энергия поверхности жидкости;

$U_{тв ж}$ - энергия поверхности раздела “твердое тело – жидкость”.

2.1.Контрольные вопросы

1. Какие поверхностные явления характерны для дисперсных систем?
2. Дайте понятие поверхностного натяжения как термодинамической функции.
3. Что такое лиофильные и лиофобные системы?
4. Что такое смачивание?
5. Каким критерием определяется степень смачивания?
6. Дайте понятие адгезии.
7. Работа адгезии для двух твердых тел.
8. Работа адгезии жидкости.
9. Что представляет собой явление когезии?
10. Работа когезии.
11. Каким образом определяется коэффициент растекания?

2.2.Примеры решения задач

1. Рассчитайте работу адгезии в системе вода-графит, зная, что краевой угол равен 90^0 , а поверхностное натяжение воды составляет $71,96 \text{ мДж/м}^2$. Определите коэффициент растекания воды на графите.

Решение. Выражение для работы адгезии через краевой угол дается уравнением Дюпре - Юнга:

$$W_A = \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \theta) = (1 + \cos 90^0) = 71,96 \text{ мДж/м}^2,$$

работа когезии $W_K = 2\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 71,96 = 143,92 \text{ мДж/м}^2$.

Коэффициент растекания рассчитывается по соотношению

$$f = W_A - W_K = 71,96 - 143,92 = -71,96 \text{ мДж/м}^2, \text{ т.е. вода не растекается по графиту.}$$

2. Рассчитайте работу адгезии W_a ртути к стеклу при 293 К , если известен краевой угол $\theta = 130^0$. Поверхностное натяжение ртути $\sigma = 475 \text{ мДж/м}^2$. Найдите коэффициент растекания f ртути по поверхности стекла.

Решение. Выражение для работы адгезии через краевой угол дается уравнением Дюпре - Юнга:

$$W_a = \sigma_{\text{ж-г}} (1 + \cos \theta) = 475 (1 + \cos 130^0) = 475 (1 - 0.64) = 171 \text{ мДж/м}^2.$$

Коэффициент растекания рассчитывают по соотношению

$$f = W_a - W_k,$$

где $W_k = 2\sigma_{\text{Hg}}$ представляет работу когезии;

$$f = 171 - 2 \cdot 475 = -779 \text{ мДж/м}^2, \text{ т.е. растекания нет.}$$

2.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Определить краевой угол смачивания, образованный каплей воды на твердом теле, если поверхностные натяжения на границе воздух - твердое тело, жидкость - твердое тело и жидкость - воздух соответственно равны $0,067$; $0,020$ и $0,074 \text{ Дж/м}^2$.

2. Рассчитайте работу адгезии для воды, глицерина и бензола, смачивающих фторопласт. Поверхностное натяжение (на границе с воздухом) воды, глицерина и бензола соответственно равны $71,96$; $63,2$ и $28,9 \text{ мДж/м}^2$, а краевые углы составляют 108 , 100 и 46^0 .

3. Вычислите коэффициент растекания и определите, будет ли растекаться нормальный гексан по воде, если работа когезии для гексана $0,0368 \text{ Дж/м}^2$, а работа адгезии гексана к воде $0,0401 \text{ Дж/м}^2$.

4. Экспериментально получено значение коэффициента растекания гептанола по воде, равное 37 мН/м . Рассчитайте межфазное натяжение на границе вода - гептанол, принимая значения поверхностных натяжений воды и гептанола соответственно $71,96$ и $26,1 \text{ мН/м}$.

5. Вычислите поверхностное натяжение олеиновой кислоты, если коэффициент растекания её по воде равен $72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, межфазное натяжение составляет $0,016 \text{ Дж/м}^2$.

6. Через водную суспензию, состоящую из частиц кварца и графита, пропускается воздух. Какие частицы будут выносятся с пеной, если краевой угол кварца 0^0 , графита 60^0 ?

7. Порошок кварца и серы осторожно высыпали на поверхность воды. Какое явление можно наблюдать, если краевой угол для кварца 0^0 , для серы 78^0 ?

8. Рассчитайте работу адгезии глицерина к 14%-ному гелю желатины, нанесенному на парафин, если краевой угол равен 69^0 . Поверхностное натяжение глицерина $\sigma = 63,4 \text{ мН/м}$. Найдите коэффициент растекания глицерина по поверхности геля.

9. Рассчитайте работу когезии вазелинового масла и работу адгезии к гелю желатины, сформированному на фторопласте, если краевой угол равен 40^0 . Поверхностное натяжение вазелинового масла 30 мДж/м^2 .

10. Вычислите краевой угол, образованный формамидом на поверхности желатинового геля, если работа адгезии составляет $48,7 \text{ мДж/м}^2$. Поверхностное натяжение формамида равно $38,2 \text{ мДж/м}^2$.

11. Коэффициент растекания хлорбензола на поверхности воды при 20^0C составляет $2,3 \text{ мДж/м}^2$. Рассчитайте межфазное натяжение на границе двух жидкостей, принимая значения поверхностных натяжений воды и хлорбензола соответственно $71,96$ и $35,97 \text{ мДж/м}^2$

12. Краевой угол воды на парафине равен 111° при 298 К. Для 0,1М раствора бутиламина в воде поверхностное натяжение составляет $56,3 \text{ мДж/м}^2$, краевой угол на парафине равен 92° , Рассчитайте поверхностное натяжение пленки бутиламина, адсорбированного на поверхности раздела парафин-вода. Поверхностное натяжение воды $71,96 \text{ мДж/ м}^2$.

13. Рассмотрите возможность растекания водного раствора валериановой кислоты по поверхности ртути, исходя из значений поверхностных натяжений: $\sigma_{\text{р-р}} - \text{воздух} = 25 \text{ мДж/ м}^2$; $\sigma_{\text{ртуть-воздух}} = 475 \text{ мДж/ м}^2$; $\sigma_{\text{ртуть - р-р}} = 329 \text{ мДж/ м}^2$. Если раствор будет растекаться по поверхности ртути, то как при этом ориентируются полярные группы валериановой кислоты: к воде или к ртути? Объясните почему.

14. Экспериментально получено значение коэффициента растекания гептанола по воде, равное 37 мН/м . Рассчитайте межфазное натяжение на границе вода–гептанол, принимая значения поверхностных натяжений воды и гептанола соответственно $71,96$ и $26,1 \text{ мН/м}$.

15. Смачивание поверхности стекла водой меняется при введении катионного ПАВ, например додецилметиламмонийбромида. Постройте изотерму смачивания $\cos\theta = f(C_{\text{ПАВ}})$, определите точку инверсии смачивания ($\cos\theta = 0$) и рассчитайте работу адгезии, используя приведенные ниже данные:

$C_{\text{ПАВ}}, \text{ ммоль/л}$	0	1×10^{-4}	1×10^{-2}	1	2	5	10
$\sigma_{\text{ж-г}}, \text{ Дж/м}^2$	72	71.5	70.1	63.2	56.2	50.9	41.0
$\theta, \text{ град}$	0	47	85	92	82	57	0

16. Вычислите краевой угол, образованный формамидом на поверхности желатинового геля, если работа адгезии составляет $50,2 \text{ мДж/м}^2$. Поверхностное натяжение формамида равно $41,2 \text{ мДж/м}^2$.

3. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Для дисперсных систем, обладающих высокой свободной поверхностной энергией, характерен процесс **адсорбции**, заключающийся в накоплении посторонних молекул на поверхности раздела фаз и сопровождающийся энергетическим изменением системы.

Для расчета величины адсорбции на границе твердый адсорбент - газ или адсорбент - раствор, широко используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$A = k p^{1/n} \quad (3.1)$$

Константа эмпирического уравнения определяется по экспериментальным данным. Прологарифмировав эмпирическое уравнение адсорбции и получив его в виде уравнения $Lg a = Lg k + 1/n Lg p$, строят прямую в координатах $Lg a = f(Lg p)$. Тогда отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $Lg k$, тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равняется $1/n$. Применимость этого уравнения ограничивается только областью средних концентраций, т.к. при очень малых концентрациях, а также в области концентраций, близких к предельной, вид кривой, рассчитанной по эмпирическому уравнению, не совпадает с экспериментально полученной изотермой адсорбции. Для расчета молекулярной адсорбции употребляют эмпирическое уравнение

$$x / m = K C^{1/n}, \quad (3.2)$$

где $x / m = a$.

И. Ленгмюр создал и обосновал теорию мономолекулярной адсорбции газов на твердом адсорбенте, предположив, что активные центры равномерно распределены по поверхности. Адсорбция локализована. Уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$a = a_{\infty} k p / (1 + k p), \quad (3.3)$$

где a - адсорбция, моль / см^2 ;

a_{∞} - предельная адсорбция (емкость монослоя), моль/ см^2 ;

k - константа, характеризующая поверхностную активность адсорбтива;

p - равновесное давление адсорбтива в объеме фазы, граничащей с адсорбентом.

При $p \rightarrow 0$, $a = a_{\infty} k p$; при $p \rightarrow \infty$ наступает насыщение адсорбционного слоя и $a = a_{\infty}$ (см. рис. 3.1). Константы уравнения k и a могут быть определены графическим способом. Для этого уравнение Ленгмюра приводят к линейному виду:

$$1/a = 1/a_{\infty} + 1/a_{\infty} k p \quad (3.4)$$

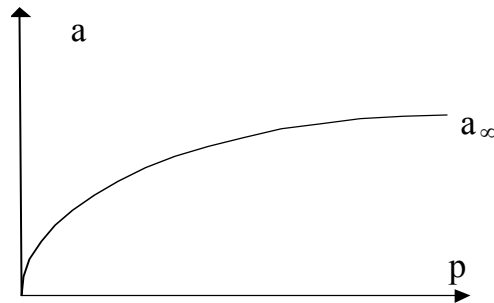


Рис. 3.1. Изотерма адсорбции

График зависимости $1/a = f(1/p)$ выражается прямой, не проходящей через начало координат и отсекающей на ординате отрезок, равный $1/a_{\infty}$. Отсюда, находим a_{∞} . Константа K может быть определена по величине тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс. По значению a_{∞} может быть найдена удельная активная поверхность S , $\text{см}^2/\text{г}$, если известна S_0 - площадь, занимаемая одной молекулой газа или ПАВ в насыщенном монослое:

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} S_0 N_A \quad (3.5)$$

Мысль о возможности образования полимолекулярных слоев на поверхности твердого адсорбента принадлежит Поляни. За меру сил притяжения адсорбента принят адсорбционный потенциал ϵ . По Поляни адсорбционный потенциал может быть выражен как изотермическая работа сжатия одного моля от давления P в газовой фазе до давления P_s - насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью:

$$\epsilon = R T \ln (P_s / P). \quad (3.6)$$

Поляни предполагал, что адсорбционный потенциал не зависит от температуры. Поэтому кривая зависимости адсорбционного потенциала ϵ от адсорбционного потенциала объема W одинакова для всех температур и названа характеристической кривой:

$$W = a V_m ; \quad (3.7)$$

$$\epsilon = f(W), \quad (3.8)$$

где V_m - молярный объем жидкости, $\text{см}^3/\text{моль}$;

a - адсорбция.

Учеными Брунауэром, Эмметом, Тейлором была создана теория полимолекулярной адсорбции паров на твердых, гладких и пористых адсорбентах.

Согласно этой теории на активных точках поверхности адсорбента, при определенных условиях, могут образовываться конденсированные полимолекулярные слои. Количество адсорбированного вещества рассчитывается по уравнению:

$$a = a_{\infty} \left(\frac{c \cdot \left(\frac{p}{p_s} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right) \left[1 + \frac{p}{p_s} (c - 1) \right]} \right), \quad (3.9)$$

где a_{∞} - предельная мономолекулярная адсорбция на твердом адсорбенте;

C - константа уравнения;

p - равновесное давление пара в окружающем пространстве при заданных условиях;

p_s - давление насыщенного пара при данной температуре.

При значениях p далеких от p_s , процесс адсорбции пара протекает как мономолекулярный и уравнение БЭТ это отражает при $p \ll p_s$

$$a = a_\infty \frac{c \frac{p}{p_s}}{1 + c \frac{p}{p_s}} \quad (3.10)$$

Явление адсорбции на границе с жидкой фазой описывается теоретическими уравнениями Гиббса и Ленгмюра. Адсорбция вещества на поверхности раздела фаз означает Γ (кмоль/м³) и зависит от равновесной концентрации вещества в растворе (C). Зависимость между Γ и C определяется уравнением Гиббса, которое выражает распределение адсорбированного вещества между фазой и поверхностью раздела фаз:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (3.11)$$

Величина $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$ носит название **поверхностной активности**. Мерой поверхностной активности принято считать величину $g = \left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$, при $c \rightarrow 0$. Если вещество, адсорбируясь, понижает поверхностное натяжение данной границы раздела фаз, то оно **поверхностно-активно**:

$\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right) < 0$ и адсорбция $\Gamma > 0$, т.е. происходит накопление молекул этого вещества на данной поверхности раздела. На границе раздела вода - воздух (пар) или вода - масло поверхностно-активные органические кислоты, спирты, нитро- и сульфопроизводные, амины, белки, мыла и моющие вещества. Если вещество при введении его в раствор повышает σ данной поверхности раздела фаз, то оно **поверхностно-инактивно** $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right) > 0$ и $\Gamma < 0$. На границе раздела вода - воздух (пар) или вода - масло поверхностно-инактивными веществами будут минеральные соли, кислоты, основания. Поверхностная активность $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$ может быть

найдена графически по экспериментальной кривой $\sigma = f(c)$ как тангенс угла наклона кривой или дифференцированием уравнения Шишковского.

Зависимость раствора от концентрации ПАВ выражается эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma = A \ln(1 + v c), \quad (3.12)$$

где σ_0 и σ - поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора на границе с воздухом или собственным паром;

A - константа, мало изменяющаяся для разных веществ;

v - индивидуальная константа, характеризующая поверхностную активность вещества;

c - концентрация вещества в растворе.

Следует обратить внимание на то, что уравнение адсорбции Гиббса, выведенное на основе термодинамических представлений, и уравнение Ленгмюра, основанное на молекулярно-кинетических положениях, в своей сущности тождественны, т.е. выражают распределение ПАВ между объемом одной из фаз и межфазной поверхностью, это подтверждается тем, что, пользуясь уравнением Шишковского, можно перейти от уравнения Гиббса к уравнению Ленгмюра.

Дюкло и Траубе установили экспериментальное правило, согласно которому поверхностная активность жирных кислот, спиртов, аминов и других веществ в гомологических рядах на границе раствор-воздух возрастает в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на каждую CH_2 - группу:

$$q_{n+1} / q_n = \text{const} \approx 3,2,$$

где n - число метиленовых групп.

Это правило выполняется лишь для водных растворов ПАВ. Для растворов ПАВ в неполярных растворителях поверхностная активность при увеличении длины углеводородного радикала, наоборот, уменьшается (обращение правила Траубе).

3.1. Контрольные вопросы

1. Что называется адсорбцией?
2. Какие вещества называются “адсорбентами” и “адсорбтивами”?
3. В каких единицах измеряется адсорбция?
4. Что такое поверхностная активность; какие вещества называются ПАВ и какие ПИВ?
5. Каким образом можно определить поверхностную активность?
6. Что такое изотерма, изобара, изопикна адсорбции?
7. При каких условиях соблюдается при адсорбции закон Генри?
8. Напишите эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха. Как определить его константы? Укажите границы применимости этого уравнения.
9. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Как определить a_∞ и K графическим способом?
10. Объясните физический смысл констант в уравнении Ленгмюра.
11. Выведите уравнение адсорбции Гиббса.
12. Какая связь существует между уравнением адсорбции Гиббса и Ленгмюра?
13. Напишите уравнение БЭТ.
14. Как определяют константы в уравнении БЭТ?
15. В чем заключаются основные положения теории мономолекулярной адсорбции?
16. В чем заключаются основные положения полимолекулярной адсорбции Поляни?
17. Как рассчитать толщину мономолекулярного адсорбционного слоя?
18. Какие вещества называются поверхностно активными и какие поверхностно инактивными?
19. Покажите схематическое строение поверхностно-активного вещества.
20. Расскажите об ориентации молекул алифатических спиртов (или кислот) при адсорбции их из водных растворов на активированном угле.

3.2. Примеры решения задач

1. По опытным данным, полученным при изучении адсорбции углем бензойной кислоты из раствора ее в бензоле при 25 °С, определить графически константы K и $1/n$ в уравнении Фрейндлиха:

$C, \text{ммоль/г}^3$	0,006	0,025	0,053	0,118
$X/m, \text{ммоль/г}$	0,44	0,78	1,04	1,44

Решение: Находим логарифм C и X/m

$Lg C$	$Lg X/m$
$Lg 0,006 = 3,7782 - 2,2218$	$Lg 0,44 = 1,6435 - 0,3565$
$Lg 0,025 = 2,3979 - 1,6021$	$Lg 0,78 = 1,8921 - 0,1079$
$Lg 0,053 = 2,7243 - 1,2757$	$lg 0,0170$
$lg 0,118 = 1,0719 - 0,9281$	$lg 1,44 = 0,1584$

Строим график в координатах $lg X / m - Lg C$

$Lg (X / m)$

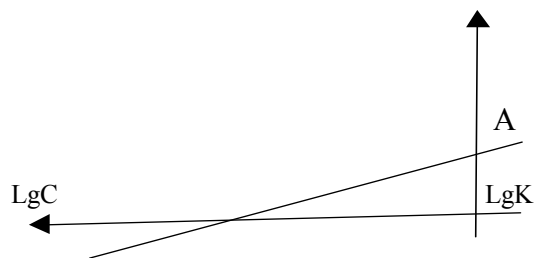


Рис.3.2.Изотерма адсорбции бензойной кислоты углем (уравнение Фрейндлиха в линейной форме)

Отрезок ОА представляет собой $\lg K$ в уравнении $X/m = K C^{1/n}$, а $1/n$ является $\operatorname{tg} \alpha$. Из графика следует, что $\lg K = 0,53$, следовательно, $K = 3,4$; $\operatorname{tg} \alpha = 0,404$; $1/n \approx 0,4$. Для данного случая уравнение $X/m = KC^{1/n}$, можно записать так: $X/m = 3,4 C^{0,4}$

2. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) при 10 °С для раствора, содержащего 50 мг/л пеларгоновой кислоты C₈H₁₇COOH, поверхностное натяжение исследуемого раствора 57,0 · 10⁻³ н/м.

Решение: По справочнику находим σ_{H_2O} при 10 °С:

$\sigma_{H_2O} = 74,22 \cdot 10^{-3}$ н/м. Определяем концентрацию кислоты в растворе

$C_2 = 0,05 / 158 = 3,2 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³;

$C_1 = 0$.

По уравнению

$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ - изотермы адсорбции Гиббса находим поверхностный избыток:

$$\Gamma = -\frac{3,2 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 283} \cdot \frac{57,0 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-4}} = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2,$$

так как $\Gamma > 0$, то адсорбция положительна.

3. При адсорбции азота на активированном угле при 220 К получены следующие данные:

P, Па	1870	6100	18000	33000	70000
a 10 ³ м ³ /кг	5	14	23	32	41

Плотность газообразного азота $\rho = 1,125$ кг/м³. Постройте изотерму адсорбции в линейных координатах. Рассчитайте константы a_∞ и K уравнения Ленгмюра. Определите удельную поверхность активированного угля.

Решение: Площадь, занимаемая одной молекулой азота в насыщенном монослое, составляет $S_0 = 16 \cdot 10^{-20}$ м².

Линейная форма уравнения Ленгмюра выражается:

$$1/a = 1/a_\infty + 1/(a_\infty K p)$$

Определим $1/a_\infty$ и $1/p$:

(1/a) · 10 ⁻³	0,20	0,07	0,03	0,02
(1/p) · 10 ⁻⁴	5,36	1,63	0,30	0,14

Строим график зависимости $(1/a) \cdot 10^{-3} = f(1/p) \cdot 10^{-4}$. По графику находим $1/a_\infty$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. По графику тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/(a_\infty K)$. По формуле $S_{уд} = a_\infty N_A S_0$ определим удельную поверхность активированного угля. Для расчета необходимо a_∞ выразить в моль/кг. Поэтому записываем $S_{уд} = (a_\infty \rho / M) N_A S_0$.

По графику тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha = 1/(a_\infty K)$. По формуле $S_{уд} = a_\infty N_A S_0$ определим удельную поверхность активированного угля. Для расчета необходимо a_∞ выразить в моль/кг. Поэтому записываем $S_{уд} = (a_\infty \rho / M) N_A S_0$

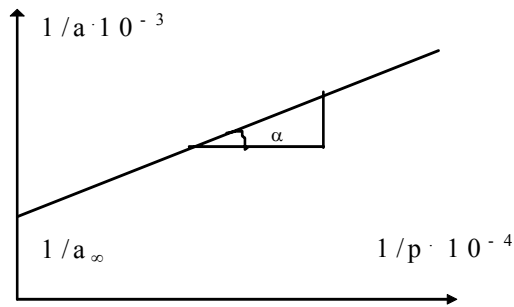


Рис.3.3. Линейная форма уравнения Ленгмюра для адсорбции азота на активированном угле

4. Удельная поверхность непористой сажи равна $73,7 \text{ м}^2/\text{кг}$. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К .

$p, \text{ Па}$	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$A \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

Предполагается, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

Решение. В линейной форме уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$p/A = 1/A_{\infty} \cdot K + p/A_{\infty}$$

Рассчитываем значения p/A :

$p/A \cdot 10^{-2}, \text{ Па} \cdot \text{кг/моль}$	0,656	0,668	0,68	0,712	0,879
$p, \text{ Па}$	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67

По этим данным строим график в координатах уравнения Ленгмюра в линейной форме $P/A=f(P)$.

Из графика находим $A_{\infty} = p / (p/A) = 25,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$.

Удельная поверхность адсорбента связана с емкостью слоя A_{∞} соотношением $S_{\text{уд}} = A_{\infty} \cdot S_0 \cdot N_A$.

Площадь, занимаемая молекулой бензола в плотном монослое, равна

$$S_0 = S_{\text{уд}} / (A_{\infty} \cdot N_A) = 73,7 \cdot 10^3 / (6,02 \cdot 10^{23} \cdot 25,2 \cdot 10^{-2}) = 0,48 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 = 0,48 \text{ нм}^2.$$

5. Используя уравнение Ленгмюра, вычислите адсорбцию валериановой кислоты и площадь S_0 , приходящуюся на молекулу на поверхности раздела водный раствор - воздух при $T = 350 \text{ К}$ и концентрации $C = 0,0001 \text{ кмоль/м}^3$, если известны константы уравнения Шишковского: $a = 17,7 \cdot 10^{-3}$; $b = 19,72$.

Решение: По уравнению Шишковского $\sigma = \sigma_{\infty} - a \ln(1 + bc)$. После дифференцирования получим

$$d\sigma/dc = a \cdot b / (1 + bc).$$

Подстановка правой части этого уравнения в уравнение Гиббса приводит к выражению:

$$\Gamma = (ab/RT) \cdot c / (1 + bc)$$

При сопоставлении данного уравнения с уравнением Ленгмюра

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{kc}{1 + kc}$$

видим, что $k = b = 19,72$

$$a = 17,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{и } a_{\infty} = a/RT = 17,7 \cdot 10^{-3} / (8,314 \cdot 10^3 \cdot 350) = 6,08 \cdot 10^{-9}$$

$$S_0 = 1/A_{\infty} \cdot N_A = 1/(6,08 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) = 27 \cdot 10^{-20} = 0,27 \text{ нм}^2$$

6. Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на TiO_2 при 75° К

$p \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	60,94	116,41	169,34	218,65	272,25
$A, \text{ моль/кг}$	0,367	0,117	0,467	0,512	0,567

Постройте график, соответствующий линейному уравнению БЭТ.

Найдите A_{∞} и C . Рассчитайте удельную поверхность адсорбента.

Давление насыщенного пара азота при указанной температуре $P_s = 78,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$, площадь, занимаемой одной молекулой азота $S_0 = 0,16 \text{ нм}^2$.

Решение. В линейной формуле уравнение БЭТ

$$A = \frac{A_{\infty} C P / P_s}{(1 - P / P_s)[(1 + (C - 1))P / P_s]}$$

имеет вид

$$\frac{P / P_s}{A(1 - P / P_s)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Рассчитываем значения P/P_s и $(P / P_s) / \{A(1 - P/P_s)\}$

P/P_s 0,078 0,149 0,217 0,279 0,348

$(P/P_s)/\{A(1-P/P_s)\}$ 0,219 0,420 0,593 0,756 0,941

По этим данным строим график в координатах уравнения БЭТ в линейной форме

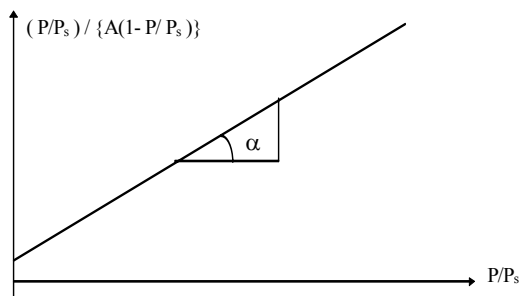


Рис.3.4. Изотерма адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Из графика находим:

$$a = \frac{1}{A_{\infty} C} = 0,27; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{C - 1}{A_{\infty} C} = 2,61,$$

откуда $A_{\infty} = 37,9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; $C = 97,7$. Удельная поверхность адсорбента рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0$$

$$S_{\text{уд}} = 37,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 36,51 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

7. Найдите поверхностную активность валериановой кислоты на границе ее водного раствора с воздухом при $C=0,01$ моль/л. Значения констант уравнения Шишковского $a = 17,7$; $b = 19,72$.

Решение: $\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma = I n (1 + bc)$

Дифференцируем:

$$-(d \sigma / d C) = a b / (1 + bc).$$

$$-(d \sigma / d C) = G = 17,7 \cdot 19,72 / (1 + 19,72 \cdot 0,01) = 294 \text{ эрг} \cdot \text{см}/\text{моль}.$$

3.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте величину адсорбции при 17°C для $0,01$ кмоль/ м^3 раствора н-гептиловой кислоты, если поверхностная активность, определенная Ребиндером, равна $7,6$ мДж/м.кмоль.

2. Определите поверхностную активность масляной кислоты на границе водного раствора с воздухом при 20°C по следующим данным:

C , кмоль/ м^3 0 0,02 0,05 0,104 0,246

σ , дин/см 72,53 68,12 63,53 58,6 50,3

Рассчитайте адсорбцию при концентрации раствора $0,08$ кмоль/ м^3

3. Определить поверхностный избыток (кмоль/ м^2) для водных растворов фенола при 20°C на основании приведенных данных

Концентрация

фенола, кмоль/ м^3 0,0156 0,0625

Поверхностное

натяжение, н/м $53,2 \cdot 10^{-3}$ $43,3 \cdot 10^{-3}$

*Поверхностное натяжение воды найти по таблицам.

4. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) при 15⁰С для водного раствора ацетона, содержащего 29 г/л ацетона, если поверхностное натяжение раствора 59,4·10⁻³ Н/м.

5. Определить поверхностный избыток (кмоль/м³) для водных растворов изовалериановой кислоты при 15⁰С, пользуясь данными:

Концентрация кислоты, кмоль/ м ³	0,0312	0,25
Поверхностное натяжение, Н/ м	57,5·10 ⁻³	35,0 ·10 ⁻³

Поверхностное натяжение воды определить по таблицам.

6.Используя константы эмпирического уравнения Фрейндлиха $K = 1,5 \cdot 10^{-4}$ и $1/n = 0,32$ построить изотерму адсорбции пропионовой кислоты на угле при 290⁰ К в интервале концентраций от 0 до 0,03 ·10⁻³ кмоль/м³

7. При адсорбции углекислого газа на активированном угле получены следующие данные:

Равновесное давление Р 10 ⁻² , Н/м ²	10,0	44,8	100,0	144,0	250,0
Адсорбция А 10 ³ , кг/кг	32,3	66,2	96,2	17,2	145,6

Определите константы уравнения Бедекера - Фрейндлиха.

8. Определите константы уравнения Фрейндлиха для адсорбции бензойной кислоты на активированном угле по следующим данным:

С,кмоль/м ³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,053
А·10 ³ , кмоль/кг	0,50	0,66	0,80	0,93	1,040

9. При адсорбции полибутадиена из раствора в гексане при температуре 293⁰ К на сульфате кальция получены следующие экспериментальные данные:

С. кг/м ³	2,0	4,2	6,4	8,0
А· 10 ³ кг/кг	2,03	4,216	6,97	7,6

Определите константы уравнения Ленгмюра.

10. При адсорбции углекислого газа на саже с удельной поверхностью 73,7·10³ м²/ кг были получены следующие данные:

Р· 10 ⁻² , н/м	9,9	49,7	99,8	200,0
А·10 ² , моль/кг	7,27	15,9	20,67	23,17

Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой углекислого газа в плотном монослое.

11. По уравнению Ленгмюра вычислите величину адсорбции азота на цеолите при давлении $p=1,5 \cdot 10^2$ н/м², если $\Gamma_{\text{макс}} = 38,9 \cdot 10^{-3}$ кг/кг, $K = 0,156 \cdot 10^{-2}$.

12.При адсорбции газообразного азота на активированном угле при 194,4 К были получены следующие данные:

Р·10 ⁻³ , Па	1,86	6,12	17,96	33,65	68,9
А·10 ³ , м ³ /кг	5,06	14,27	23,61	32,56	40,8

Значения А даны для азота при нормальных условиях. Рассчитайте постоянные в уравнении Ленгмюра и удельную поверхность активированного угля, принимая плотность газообразного азота равной 1,25 кг/м², а площадь, занимаемую молекулой азота на поверхности адсорбента, равной 0,16нм².

13. По константам уравнения Ленгмюра $\Gamma_{\text{макс}} = 18,2 \cdot 10^{-3}$ кг/кг и $k = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ рассчитайте величину адсорбции углекислого газа на активированном угле при давлении газа, равном $4 \cdot 10^3$ н/м².

14. При адсорбции стеариновой кислоты на сульфате кальция из толуольного раствора различной концентрации получены следующие экспериментальные данные:

С· 10 ³ , кг/м ³	2,5	5,0	7,5	10
А·10 ³ , кг/кг	2,0	3,75	5,5	7,5

Определите удельную поверхность адсорбента, если известно, что площадь, занимаемая одной молекулой кислоты в насыщенном монослое, равна $20,5 (A^0)^2$.

15. При исследовании адсорбции стеариновой кислоты из ее растворов в н-гексане различных концентраций C на порошке стали получены результаты:

$C \cdot 10^5$ моль/л	1	2	4	7	10	15	20	25
$A \cdot 10^3$ кг/кг	0,786	0,864	1,0	1,17	1,3	1,47	1,6	1,7

Рассчитайте удельную поверхность порошка стали, принимая площадь 1 молекулы стеариновой кислоты в насыщенном монослое $0,20 \text{ нм}^2$.

16. Для водного раствора пропилового спирта при 295 К найдены следующие значения констант уравнения Шишковского: $B = 0,198$, $A = 0,151$. Вычислите поверхностное натяжение раствора при концентрации спирта, равной $0,5 \text{ кмоль/м}^3$.

17. Константы уравнения Шишковского для водного раствора валериановой кислоты при 0°C : $B = 0,194$, $a = 10,4$. При какой концентрации кислоты поверхностное натяжение раствора будет равно $52,1 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$, если $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 75,49 \text{ дин/см}^2$?

18. Для водного раствора пропилового спирта при 293 К найдены следующие константы уравнения Шишковского $B = 0,198$, $A = 0,151$. Вычислите поверхностное натяжение раствора и адсорбцию спирта при концентрации, равной $1,0 \text{ кмоль/м}^2$. Поверхностное натяжение воды равно $72,53 \text{ дин/см}$.

19. Определите, при какой концентрации поверхностное натяжение водного раствора масляной кислоты при 293 К будет равно $63,53 \text{ дин/см}$, если константы уравнения Шишковского $A = 0,196$, $B = 0,151$, а $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,53 \text{ мН/м}$

20. Вычислите адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела водного раствора с воздухом при 0°C и концентрации $C = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$, если константы уравнения Шишковского в этом случае составляют $B = 0,22$, $A = 0,0165$. Поверхностное натяжение воды равно $75,49 \text{ мН/м}$.

21. Вычислите величину адсорбции валериановой кислоты на поверхности водного раствора с воздухом при 80°C и концентрации $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$, если константы уравнения Шишковского в этом случае равны $B = 0,28$ и $A = 0,05$. Поверхностное натяжение воды равно 63 эрг/см^2 .

22. По приведенным данным рассчитайте (по БЭТ) удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола на твердой поверхности. Площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$:

P/P_s	0,024	0,05	0,14	0,20	0,265
$A \cdot 10^3$, кмоль/кг	0,0149	0,0348	0,0472	0,566	0,0663

23. По приведенным данным рассчитайте (по БЭТ) удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола, если $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

P/P_s	0,04	0,05	0,15	0,22	0,27	0,36
$A \cdot 10^5$, кмоль/к	г3,45	4,53	6,24	7,24	8,05	9,29

24. По изотерме адсорбции определите удельную поверхность адсорбента ($T = 239 \text{ К}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0,05	0,12	0,20	0,30	0,40	0,50
$A \cdot 10^5$, кмоль/кг	3,1	5,98	8,0	11,0	13,6	17,7

25. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным адсорбции азота:

P/P_s	0,05	0,15	0,25	0,30
$A \cdot 10^3$, м ³ /кг	0,15	0,5	0,8	0,92

Площадь, занимаемая молекулой азота в плотном монослое, равна $0,16 \text{ нм}^2$, плотность азота $1,25 \text{ кг/м}^3$.

26. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента ($T = 77 \text{ К}$, $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0,04	0,09	0,16	0,20	0,30
a , моль/кг	2,20	2,62	2,94	3,11	3,58

27. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента ($T=77\text{K}$, $S_0=16,2 \cdot 10^{-20}\text{м}^2$):

P/P_s	0,029	0,05	0,11	0,14	0,20
---------	-------	------	------	------	------

a , моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,33
---------------	------	------	------	------	------

28. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента ($T=77\text{K}$, $S_0=16,2 \cdot 10^{-20}\text{м}^2$):

P/P_s	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16	0,18
---------	------	------	------	------	------	------

a , моль/кг	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12	3,23
---------------	------	------	------	------	------	------

29. При адсорбции из водного раствора ПАВ на гидрофобной поверхности образуется насыщенный адсорбционный слой толщиной $6,25 \cdot 10^{-10}\text{м}$. Рассчитайте молекулярную массу ПАВ, если его плотность 890кг/м^3 , а площадь, занимаемая одной молекулой в насыщенном слое, составляет $29,7 \cdot 10^{-20}\text{м}^2$.

30. Определите молекулярную массу адсорбтива, если известно, что при образовании насыщенного адсорбционного слоя ПАВ на границе раствор-газ, площадь, занимаемая 1 молекулой ПАВ, равна $29,7 \cdot 10^{-20}\text{м}^2$, плотность ПАВ равна 890кг/м^3 .

31. Известно, что при образовании насыщенного слоя ПАВ на границе раствор-газ площадь, занимаемая молекулой ПАВ, составляет $28(A^0)^2$, толщина адсорбционного слоя - $19,4 A^0$. Плотность ПАВ 930кг/м^3 . Рассчитайте молекулярную массу ПАВ.

32. Вычислите длину молекулы стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COOH$), адсорбированной на поверхности воды в н-гексане. Площадь одной молекулы кислоты в насыщенном монослое $0,20\text{нм}^2$, плотность кислоты $0,845\text{г/см}^3$.

33. Вычислите длину молекулы додецилсульфата натрия, адсорбированного на поверхности воды. Площадь одной молекулы вещества в насыщенном монослое $0,33\text{нм}^2$, плотность $0,87\text{г/см}^3$.

34. Вычислите площадь, занимаемую 1 молекул ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ равна $M=97$, $\rho=0,93\text{г/см}^3$, толщина слоя $\delta = 7,5\text{А}$.

35. Вычислите площадь, занимаемую 1 молекул ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ 97 , $\rho = 0,93\text{г/см}^3$, толщина слоя $\delta = 7,5\text{А}^0$.

36. Определите поверхностное натяжение бензола при 293 , 313 и 343К . Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна $61,9\text{мДж/м}^2$. Температурный коэффициент $d\sigma/dT=-0,13\text{мДж/(м}^2\text{К)}$.

37. При обработке данных по адсорбции азота на графитованной саже при 77К с помощью графика, соответствующего линейному уравнению БЭТ, найдено что тангенс угла наклона прямой составляет $1,5 \cdot 10^3$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 5 единицам (адсорбция выражена в м^3 на 1кг адсорбента при нормальных условиях). Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, предполагая, что площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна $0,16\text{нм}^2$.

38. Используя уравнение Ленгмюра, рассчитайте адсорбцию азота на цеолите при равновесном давлении $P=2,8 \cdot 10^2\text{Па}$, если $a_8=39 \cdot 10^{-3}\text{кг/кг}$; $k=0,156 \cdot 10^{-2}$.

39. Вычислите длину молекулы стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COOH$), адсорбированной на поверхности воды в н-гексане. Площадь одной молекулы кислоты в насыщенном монослое $0,19\text{нм}^2$, плотность кислоты $0,84\text{г/см}^3$.

40. Вычислите площадь, занимаемую 1 молекул ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ равна $M=102$, $\rho=0,95\text{г/см}^3$, толщина слоя $\delta = 7,8\text{А}$.

41. Определите поверхностное натяжение бензола при 290 , 325 и 349К . Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна $61,9\text{мДж/м}^2$. Температурный коэффициент $d\sigma/dT=-0,16\text{мДж/(м}^2\text{К)}$.

42. Определите поверхностное натяжение органического растворителя при 273, 350 и 390 К. Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна 62,5 мДж/м². Температурный коэффициент $d\sigma/dT = -0,25$ мДж/(м²К).

43. Вычислите площадь, занимаемую 1 молем ПАВ при преобразовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ 72, $\rho = 0,9$ г/см³, толщина слоя $\delta = 8,5$ Å.

4. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Коллоидные ПАВ обладают комплексом уникальных поверхностных и объемных свойств. Растворы коллоидных ПАВ способны образовывать кристаллы и эмульсии, смачивать поверхности, удалять загрязнения. Их действие проявляется при небольших концентрациях, составляющих порой сотые доли процента. Умелое применение коллоидных ПАВ в промышленности позволяет интенсифицировать технологические процессы, повышать качество выпускаемой продукции, экономить сырье и энергетические ресурсы.

Особенности коллоидных ПАВ

Коллоидными называют такие ПАВ, молекулы которых способны образовывать мицеллы.

Мицеллы- это агрегаты из десятков молекул ПАВ (рис.4.1).

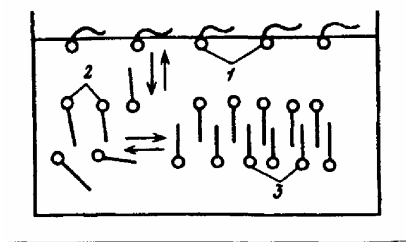
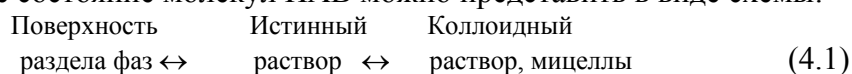


Рис. 4.1. Состояние коллоидных ПАВ в растворе:

1-адсорбционный слой на границе раздела фаз; 2-истинный раствор; 3-коллоидный раствор (пластинчатая мицелла)

Коллоидные ПАВ находятся в трех различных состояниях: на поверхности раздела фаз в виде адсорбционного слоя, в качестве истинного и коллоидного растворов.

Различное состояние молекул ПАВ можно представить в виде схемы:



Условие (4.1) означает, что истинный раствор переходит в коллоидный, состоящий из мицелл. Поэтому коллоидные ПАВ называют еще мицеллярными.

Число молекул ПАВ в мицеллах обычно составляет 50-100, а мицеллярная масса равна $10^3 - 10^5$.

Мицеллы коллоидных ПАВ формируют дисперсную фазу; образуются границы раздела между мицеллой и растворителем – дисперсионной средой. Растворы этого класса ПАВ обладают и дисперсностью, и гетерогенностью, т.е. основными признаками коллоидных растворов.

Мицеллы образуют частицы коллоидных размеров. Гидрофильная наружная оболочка мицелл состоит из полярных групп молекул ПАВ, эта оболочка экранирует неполярное ядро и резко снижает поверхностное натяжение σ на границе мицелла- растворитель. При этом соблюдается условие

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (4.2)$$

или $\Delta H - T\Delta S < 0,$

что означает самопроизвольное образование мицелл в растворе, лиофильность мицеллярного раствора и его термодинамическую устойчивость.

Поскольку образуется гетерогенная система, поверхностная энергия должна быть скомпенсирована энтропийной составляющей, т.е. частицы дисперсной системы должны участвовать в молекулярно-кинетическом (тепловом) движении. Отсюда следует, что лиофильные системы могут быть только ультрамикрорегетерогенными, а поверхностное натяжение на границе мицелла - среда должно быть очень мало. Значение поверхностного натяжения, при котором обеспечивается термодинамическая устойчивость дисперсных систем, определяется соотношением Ребиндера - Шукина:

$$\sigma_{кр} \leq \gamma \cdot k \cdot T / a^2, \quad (4.3)$$

где γ - безразмерный коэффициент;
 k - константа Больцмана;
 a - средний размер частиц.

Расчеты показывают, что межфазное поверхностное натяжение в лиофильных дисперсных системах в зависимости от размера частиц может иметь значения в пределах от $1,4 \cdot 10^{-4}$ до $1,4$ мДж/м².

Опытным путем установлено, что такие малые межфазные поверхностные натяжения на границе жидкость-жидкость в широком температурном и концентрационном интервале характерны при резко выраженной лиофильности молекул компонента, образующего дисперсную фазу, т.е. одна часть молекулы должна быть гидрофильной, другая - олеофильной.

Для коллоидных ПАВ характерно оптимальное соотношение между углеводородным гидрофобным радикалом и полярной гидрофильной частью молекулы. Подобное соотношение определяется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ).

Коллоидные ПАВ, молекулы которых имеют дифильное строение, можно классифицировать в зависимости от их способности к диссоциации на ионогенные и неионогенные. В свою очередь ионогенные ПАВ могут быть анионные (анионоактивные), катионные (катионоактивные), амфолитные (амфотерные).

Критическая концентрация мицеллообразования

Как видно из рис. 4.1 молекулы ПАВ в растворе распределяются следующим образом: часть молекул адсорбируется на границе раздела жидкость - газ (вода - воздух), часть молекул ПАВ в растворе способна образовывать мицеллы (3).

Между молекулами ПАВ в адсорбционном слое (1) и молекулами в растворе (2) существует динамическое равновесие. Между молекулами в растворе и молекулами, входящими в состав мицелл, также существует равновесие (на рис.4.1 показано стрелками).

Процесс образования мицелл из молекул растворенных ПАВ можно представить следующим образом:



где M - молекулярная масса молекул ПАВ;
 m - число молекул ПАВ в мицелле.

При достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) образуются мицеллы (в начале это сферические "мицеллы Гартли", затем они могут преобразовываться в цилиндрические, дискообразные, пластинчатые). При значительном содержании ПАВ могут образовываться жидкие кристаллы и гели.

Важнейшим поверхностным свойством в растворах ПАВ является поверхностное натяжение σ , а к числу объемных свойств следует отнести осмотическое давление π и молярную электропроводность λ , которая характеризует способность раствора, содержащего ионы, проводить электрический ток.

На рис.4.2 показаны изменения поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ (кривая 2), осмотического давления π (кривая 3) и молярной электропроводности λ (кривая 4) в зависимости от концентрации раствора ПАВ.

Область, в которой прекращается снижение поверхностного натяжения растворов коллоидных ПАВ, называют областью мицеллообразования.

Зная значение $\sigma_{\text{ККМ}}$ легко рассчитать поверхностную активность коллоидных ПАВ:

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}, \quad (4.5)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя.

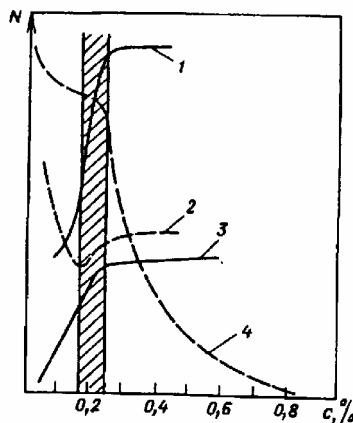


Рис 4.2. Изменение свойств раствора (N по оси ординат) додецилсульфата натрия в зависимости от концентрации.

1-моющая способность; 2- поверхностное натяжение; 3-осмотическое давление; 4- молярная электропроводность.

Осмотическое давление π (кривая 3) сначала в соответствии с формулой:

$$\pi = \left(\frac{V_M}{M}\right)RT, \quad (4.6)$$

где v_M – массовая концентрация растворенного вещества

$$v_M = q / V;$$

q – масса растворенного вещества;

V – объем;

M – молекулярная масса.

По мере увеличения концентрации ПАВ осмотическое давление растет. В области ККМ рост прекращается, что связано с образованием мицелл, увеличением размера частиц в растворе и снижением вследствие этого осмотического давления. Подобное снижение следует из формулы:

$$\pi = \frac{v_M RT}{(4/3)\pi r^3 \rho N_A}, \quad (4.7)$$

где π – осмотическое давление;

ρ – плотность материала частиц.

Связывание молекул ПАВ в мицеллы снижает их концентрацию в растворе как электролитов. Этим объясняется снижение молярной электропроводности в области ККМ (кривая 4).

Объемные свойства коллоидных ПАВ проявляются в таких процессах как солюбилизация, образование пен, эмульсий и суспензий. Наиболее интересным и специфическим из этих свойств является солюбилизация.

Солюбилизацией называют растворение в мицеллах коллоидных ПАВ тех веществ, которые в данной жидкости (растворителе) обычно нерастворимы. Например, в результате солюбилизации в водных мицеллярных растворах ПАВ растворяются углеводородные жидкости, такие как бензин, керосин.

Солюбилизация связана с проникновением в мицеллы веществ, которые называют солюбилизатами. Механизм солюбилизации для различной природы солюбилизатов можно пояснить при помощи рис.4.3.

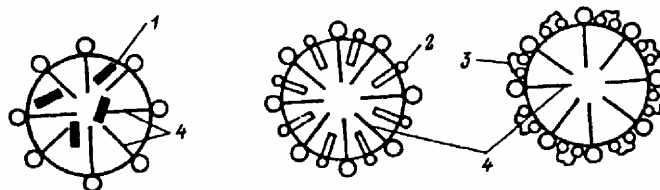


Рис. 4.3. Солюбилизация сферическими мицеллами различных веществ 1- неполярных; 2- с одной полярной группой; 3- содержащих несколько полярных групп; 4- ядро мицеллы.

Солюбилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации ПАВ выше ККМ число мицелл увеличивается, и солюбилизация идет более интенсивно.

Для коллоидных ПАВ можно рассчитать мицеллярную массу. Для этого используют уравнение Дебая для полимеров:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2 \cdot C, \quad (4.8)$$

где H - константа для данной системы полимер - растворитель;

A_2 - второй вириальный коэффициент в уравнении состояния растворов полимеров в виде:

$$\frac{H(c - KKM)}{\tau - \tau_{KKM}} = \frac{1}{M_m} + 2A_2(C - KKM), \quad (4.9)$$

где: τ и τ_{KKM} - мутность раствора и мутность его при ККМ соответственно; M_m - мицеллярная масса ПАВ.

С помощью уравнения (4.9) можно найти такие важнейшие характеристики ПАВ как мицеллярную массу M_m , второй вириальный коэффициент A_2 , характеризующий взаимодействие мицелл с растворителем. Для этого следует построить графическую зависимость (рис.4.4.)

Зная молекулярную массу ПАВ можно рассчитать число агрегации $n = M_m / M$

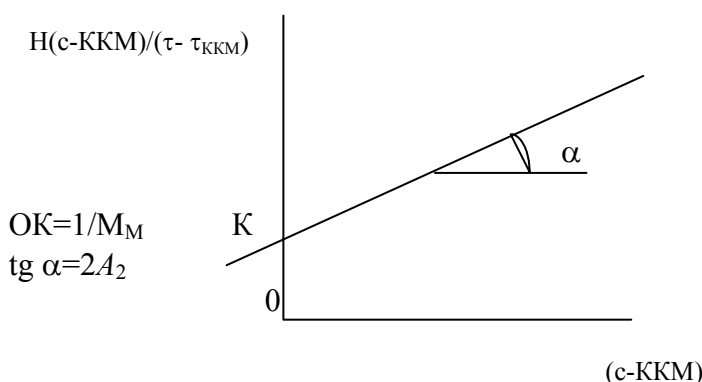


Рис.4.4. К определению мицеллярной массы ПАВ

4.1.Контрольные вопросы

1. В чем заключаются характерные признаки коллоидных ПАВ?
2. Что такое мицелла коллоидных ПАВ?
3. Как классифицируются водорастворимые коллоидные ПАВ?
4. Чем определяется активность анионных, катионных, неионогенных ПАВ?
5. Каковы особенности и условия мицеллообразования в растворах ПАВ?
6. Как изменяются поверхностные и объемные свойства водных растворов ПАВ в зависимости от их концентрации?
7. Что такое критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)?
8. Какова структура мицелл?

9. В чем заключается процесс солюбилизации?
10. Перечислите стадии моющего действия.
11. При каких условиях происходит отрыв масляных загрязнений?
12. Почему в растворах коллоидных ПАВ происходит дробление твердых и масляных частиц загрязнений?
13. Почему предотвращается оседание частиц загрязнений на обрабатываемую поверхность в моющем процессе?
14. Каким образом можно рассчитать поверхностную активность коллоидных ПАВ, зная $\sigma_{\text{ККМ}}$ (напишите формулу).
15. По какой формуле можно рассчитать $\sigma_{\text{кр}}$?
16. Напишите уравнение Дебая, используемое для расчета мицеллярной массы.
17. Что означает “число агрегации” и как его рассчитать?

4.2.Примеры решения задач

1.Рассчитайте критическое значение межфазного натяжения, определяемого критерием Ребиндера, ниже которого происходит самопроизвольное диспергирование. Температура 20°C , размер образующихся частиц $1 \cdot 10^{-6}$ см, логарифм отношения числа частиц дисперсной фазы к числу молекул дисперсионной среды равен $\gamma = 15$.

Решение: Межфазное поверхностное натяжение, при котором происходит образование лиофильных дисперсных систем вычисляется по соотношению Ребиндера- Щукина:

$$\sigma_{\text{кр}} \leq \gamma \text{KT}/a^2.$$

При уточнении значения параметра γ для сферических частиц выражение приобретает следующий вид:

$$\sigma_{\text{кр}} \leq \gamma^1 \text{KT}/\pi a^2,$$

$$\sigma_{\text{кр}} = \frac{15 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 293}{3,14 \cdot (1 \cdot 10^{-6})^2} = 0,19 \text{ эрг} / \text{см}^2 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ Дж} / \text{м}^2.$$

2.По данным кондуктометрического метода графически определите ККМ водного раствора лаурата натрия.

Концентрация мыла C , $\text{кг}/\text{м}^3$	2	3	5	10	20	30
Удельная электропроводность, $\times 10^5$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,5	0,77	1,27	1,67	2,43	3,2

Решение: По табличным данным строим график в координатах $\mathcal{K}=f(C)$ и находим точку излома, соответствующую ККМ. Как следует из рисунка, ККМ равна $5 \text{ кг}/\text{м}^3$.

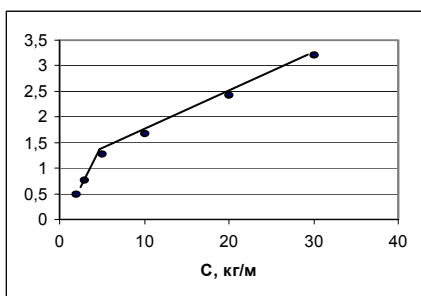


Рис.4.5.К определению ККМ раствора лаурата натрия

3. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) додецилсульфата натрия при 20 , 40 и 60°C составляет соответственно $1,51 \cdot 10^{-3}$; $1,1,62 \cdot 10^{-3}$ и $1,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте стандартную теплоту, энергию Гиббса и энтропию мицеллообразования при 20°C .

Решение: Теплоту мицеллообразования q определяем по температурной зависимости ККМ:

$$\ln \text{ККМ} = \frac{\Delta H_{\text{м}}^0}{RT} + \text{const} = -\frac{q}{RT} + \text{const}.$$

Рассчитываем значения $\ln KKM$ и $1/T$:

$\ln KKM$	-6,50	-6,42	-6,28
$1/T \cdot 10^3, K^{-1}$	3,41	3,19	3,00

Строим график зависимости $\ln KKM$ от $1/T$. Теплоту мицеллообразования определяем по тангенсу угла $tg \alpha$ наклона прямой:

$$tg \alpha = -\frac{q}{R} = -537.$$

Отсюда: $q = 8,31 \cdot 537 = 4,46$ кДж/моль

Энергию Гиббса рассчитываем по соотношению:

$$\Delta G_M^0 = RT \ln KKM = 8,31 \cdot 293 \cdot \ln 1,51 \cdot 10^{-3} = -15,83 \text{ кДж/моль}.$$

Энтропию мицеллообразования находим, пользуясь термодинамическим уравнением

$$\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T \Delta S_M^0$$

$$\Delta S_M^0 = \frac{\Delta H_M^0 - \Delta G_M^0}{T} = \frac{-4,46 - (-15,83)}{293} = 0,039 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

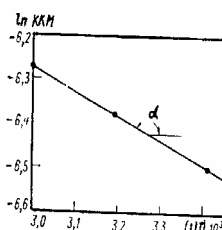


Рис.4.6. К определению теплоты мицеллообразования додецилсульфата натрия.

4.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Определите величину поверхностной активности лаурата натрия, если логарифм ККМ его водного раствора составляет 168 (концентрация в моль/л); $\sigma_{KKM} = 40$ эрг/см⁻²; $\sigma_0 = 71,18$ эрг/см⁻².

2. Для водных растворов додецилсульфата натрия определены логарифмы ККМ при двух значениях температуры. Определите, как влияет повышение температуры на поверхностную активность додецилсульфата натрия. $lg_{KKM} = -2,04$ (при 20⁰С) и $lg_{KKM} = -2,01$ (при 60⁰С); $\sigma_{KKM} = 44$ эрг/см² (при 20⁰С), $\sigma_{KKM} = 41$ эрг/см² (при 60⁰С); $\sigma_0 = 72,75$ эрг/см² (при 20⁰С); $\sigma_0 = 66,18$ эрг/см² (при 60⁰С); концентрация в моль / л.

3. Определите критическое значение межфазного натяжения при образовании частиц с размерами $a = 2 \cdot 10^{-6}$ см при 100⁰С. Логарифм отношения числа частиц дисперсной фазы к числу молекул дисперсионной среды равен 30.

4. Логарифм ККМ водного раствора олеата натрия при 7⁰С составляет -30 при выражении концентрации в моль/л, $\sigma_{KKM} = 26$ эрг/см², $\sigma_0 = 74,64$ эрг/см². Определите величину поверхностной активности олеата натрия.

5. Для водных растворов лаурата натрия определены логарифмы ККМ при нескольких значениях температуры (концентрация в моль/л). Постройте температурную зависимость поверхностной активности:

$T, ^\circ C$	lg_{KKM}	σ_{KKM}	σ_0
30	-1,68	40	71,18
50	-1,68	38	67,91
90	-1,68	31	60,75

6. Определите ККМ додецилсульфата натрия по следующим данным:

LgC	-2,4	-2,18	-2,08	-2,03	-2,01	-1,99	-1,95	-1,82
$\sigma, \text{дин/см}$	54	47	43	42	41	41	41	41

Концентрация выражена в моль/л.

7. При измерении разности показателей преломления водных растворов додецилсульфата натрия и воды получены следующие данные:

$C \cdot 10^3$, моль/л	9,1	9,38	9,54	9,78	10,02	10,26	10,50
Δn	-	-	16,6	17,1	17,7	18,0	18,3

Определите ККМ.

8. Рассчитайте критическое значение межфазного натяжения при образовании частиц с размерами $a = 2 \cdot 10^{-6}$ см при 25°C . Логарифм отношения числа частиц дисперсной фазы к числу молекул дисперсионной среды равен 15.

9. Определите величину поверхностной активности мирилата натрия зная, что логарифм ККМ его водного раствора равен $-2,3$ при выражении концентрации в моль/л ($\sigma_{\text{ККМ}} = 27$ дин/см; $\sigma_0 = 69,56$ дин/см).

10. Радиус сферических мицелл мирилата натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}$, а составляет 1,69 нм. Считая, что площадь, занимаемая молекулой в предельно насыщенном адсорбционном слое равна 34 \AA^2 , определите степень агрегации мицеллы и мицеллярную массу.

11. По данным измерения удельной электропроводности раствора капроната натрия определите ККМ:

$\lg C$	-0,4	-0,25	-0,17	-0,125	0,075	0,17	0,3
$\lg \chi$	-2,0	-1,95	-1,9	-1,85	-1,8	-1,7	-1,7

Концентрация выражена в г/100мл.

12. Определите максимальный размер частиц дисперсной фазы, самопроизвольно образующейся при температуре 20°C , $\sigma_{\text{кр}} = 0,19$ дин/см, логарифм отношения числа частиц дисперсной фазы к числу молекул среды равен 15.

13. По данным измерения поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия при различных температурах определите ККМ, влияние на ККМ повышения температуры:

$\lg C$	-2,4	-2,18	-2,08	-2,03	-2,01	-1,99	-1,95	-1,90	-1,88	-1,82
20°	58	50	-	44	44	44	-	44	-	44
60°	54	47	43	42	41	41	41	41	41	41
90°	49	40	38	-	-	35	29	29	29	29

σ , нм/м. Концентрация выражена в моль/л.

14. Напишите формулу мицеллы олеата натрия в водном растворе, если число агрегации равняется 60. Как изменится строение мицеллы при введении в раствор больших количествах NaCl.

15. Рассчитайте теплоту мицеллообразования, а также стандартную энергию Гиббса и энтропию процесса при 293 К, используя следующие значения ККМ для додецилсульфата натрия в растворах NaCl:

T, К	293	311	333
ККМ, ммоль/л			
в 0,01М растворе NaCl	5,13	5,37	6,17
в 0,2М растворе NaCl	0,76	0,87	1,45

Проанализируйте изменение термодинамических функций мицеллообразования и влияние электролита.

16. Используя уравнение Дебая, рассчитайте мицеллярную массу ПАВ и радиус мицелл в воде по следующим данным:

Концентрация раствора c , г/л	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0
Мутность раствора $\tau \cdot 10^9$, см^{-1}	1,70	2,68	3,54	3,85	5,09

Константу в уравнении Дебая примите равной $H=3 \cdot 10^{-11}$, плотность ПАВ 1140 г/см^3 , ККМ $0,1 \text{ г/л}$.

7. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмотическое давление и седиментационная устойчивость.

Теория броуновского движения разработана Эйнштейном (1905г) и Смолуховским (1906г). Интенсивность броуновского движения характеризуют средним сдвигом $\bar{\Delta}$ (видимым перемещением коллоидной частицы в дисперсионной среде за время τ).

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского связывает средний сдвиг с параметрами дисперсионной среды и с размерами движущихся частиц

$$\Delta^2 = \frac{RT\tau}{3\pi r\eta N_A}, \quad (7.1)$$

где τ - время наблюдения, с;

r – радиус частиц, м;

η - вязкость дисперсионной среды, Па·с;

Δ -интенсивность броуновского движения обратно пропорциональна размерам частиц, и вязкости среды.

Количественно диффузия характеризуется потоком J_i , равным массе вещества, проходящей за единицу времени через условную единичную поверхность, располагаемую перпендикулярно направлению потока, т.е.

$$J_i = \frac{d_{m_i}}{S d \tau}, \quad (7.2)$$

где d_{m_i} - масса вещества i , переносимая за достаточно малое время $d\tau$, через поверхность, площадь которой равна S .

А. Фик (1855) показал, что диффузионный поток прямо пропорционален градиенту концентрации вещества в данной части системы:

$$J_i = -D \text{grad } C_i,$$

где D_i – коэффициент диффузии вещества i или для одномерной диффузии первый закон Фика будет иметь вид:

$$J_i = -D \frac{dc}{dx}. \quad (7.3)$$

Мерой процесса диффузии является коэффициент диффузии. Эйнштейн показал, что коэффициент диффузии D зависит от свойств дисперсионной среды и размеров движущихся частиц или для сферических частиц коэффициент диффузии рассчитывается по формуле Эйнштейна-Стокса:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}. \quad (7.4)$$

Для золь коэффициент диффузии значительно меньше, чем для истинных растворов. Аэрозоли характеризуются большими значениями коэффициента диффузии, т.к. вязкость воздуха невелика и составляет $2 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Для аэрозоля можно использовать газовый закон Клапейрона-Менделеева в следующем виде:

$$PV = \frac{n}{Na} RT = nKT, \quad (7.5)$$

где n - число частиц в аэрозоле.

Коэффициент диффузии и средний сдвиг частиц связаны уравнением Эйнштейна-Смолуховского $\bar{\Delta}^2 = 2D\tau$.

Осмосом называется односторонняя диффузия дисперсионной среды. Осмос можно наблюдать тогда, когда раствор или золь отделены от чистой дисперсионной среды или растворителя (или раствора и золя другой концентрации) полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы растворителя или среды. Вследствие различия концентраций по обе стороны мембраны в отделенных друг от друга частях системы существует неравенство химических потенциалов, из-за чего возникает в растворе или золе избыточное по сравнению с другой частью системы давление. Разность давлений называется осмотическим давлением π .

Зависимость осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов от концентрации подчиняется уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT, \quad (7.6)$$

где c – концентрация растворенного вещества, моль/л

Если использовать численную (частичную) концентрацию ν , то уравнение Вант-Гоффа примет вид:

$$\pi = \nu KT. \quad (7.7)$$

Для растворов полимеров связь между осмотическим давлением и концентрацией имеет более сложный характер. В этом случае используется уравнение с вириальными коэффициентами:

$$\frac{\pi}{CRT} = 1 + A_2 \cdot C + A_3 C^2 + \dots, \quad (7.8)$$

где A_2, A_3 – второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты.

Частицы любой дисперсной системы, находясь в среде притяжения Земли, испытывают действие гравитационных сил.

Если движение потока частиц ламинарное, то скорость оседания или всплывания частиц в гравитационном поле связана с их размерами:

$$U = \frac{\nu g(\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r}, \quad (7.9)$$

где ν – объем частицы, м³;

g – ускорение свободного падения;

ρ и ρ_0 – плотность частицы и дисперсионной среды, кг/м³;

η – вязкость среды, Па·с;

r – радиус частицы, м.

Способность к седиментации характеризуют константой седиментации и для сферических частиц уравнение имеет вид:

$$S_{сед} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}. \quad (7.10)$$

Таким образом, мерой кинетической устойчивости к седиментации является величина, обратная константе седиментации:

$$\frac{1}{S_{сед}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}. \quad (7.11)$$

При осаждении частиц создается градиент концентрации, который является движущей силой диффузии частиц в направлении обратном седиментации. При равенстве диффузионного и седиментационного потоков устанавливается диффузионно-седиментационное равновесие, которое характеризует термодинамическую устойчивость систем, за меру которой принимают гипсометрическую высоту H , на которой ν_4 - число частиц в единицу объема становится в два раза меньше исходной численной концентрации ν_0 на поверхности Земли.

$$\nu_h = \nu_0 \exp\left[-\frac{\nu g(\rho - \rho_0)}{KT}\right]. \quad (7.12)$$

Гипсометрическую высоту для сферических частиц определяют по формуле:

$$H = \frac{KT \ln 2}{\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g} \quad (7.13)$$

Седиментация частиц в жидкой среде подчиняется закону Стокса:

$$r^2 = KU, \quad (7.14)$$

где U – скорость седиментации частиц, м/с;

K – константа, характеризующая дисперсионную среду и дисперсную фазу:

$$K = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{2(\rho - \rho_0)g} \quad (7.15)$$

В микрогетерогенных системах (суспензиях, эмульсиях, газовых эмульсиях, аэрозолях), частицы которых благодаря большой массе не могут принимать участия в тепловом (броуновском) движении, происходит седиментация-осаждение или всплывание частиц.

Частицы дисперсной фазы в гравитационном поле оседают, если их плотность больше плотности дисперсионной среды, или всплывают, если их плотность меньше плотности дисперсионной среды.

Скорость оседания (всплывания) в гравитационном поле $U_{\text{сед}}$ связана с их размером следующим соотношением:

$$U_{\text{сед}} = \frac{\upsilon g (\rho - \rho_0)}{B}, \quad (7.16)$$

где υ – объем частицы;

g – ускорение свободного;

ρ и ρ_0 – соответственно плотность частицы и дисперсионной среды;

B – коэффициент трения.

Для сферических частиц ($B = 6 \pi \eta r$), тогда это уравнение принимает вид:

$$U_{\text{сед}} = \frac{2gr^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}, \quad (7.17)$$

где r – радиус частицы;

η – вязкость дисперсионной среды.

Из уравнения (7.17) легко можно найти радиус частицы, зная скорость её оседания и значение величин η , ρ , ρ_0 :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U_{\text{сед}}}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (7.18)$$

В монодисперсной системе при равномерном движении частицы, когда высота слоя осветленной жидкости пропорциональна времени оседания, скорость седиментации выразится уравнением:

$$U_{\text{сед}} = \frac{H}{\tau}, \quad (7.19)$$

где H – высота столба суспензии;

τ – время оседания,

а радиус частицы уравнением:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}} \quad (7.20)$$

где

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (7.21)$$

Все реальные дисперсные системы полидисперсны и поэтому скорости осаждения частиц различных фракций разные: крупные частицы осаждаются быстрее, мелкие – медленнее.

Существует несколько принципов седиментационного анализа. К первой группе относятся методы, в которых анализ проводится с разделением дисперсной фазы на отдельные фракции.

Во вторую группу входят методы, в которых не производится непосредственное разделение дисперсной системы на фракции: к ним относится гравиметрический (весовой) метод анализа.

В случае весового метода анализа по результатам непрерывного определения массы седиментационного остатка строят седиментационную кривую- зависимость массы седиментационного осадка (m) от времени оседания (τ) рис. 7.1. В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют плавный ход.

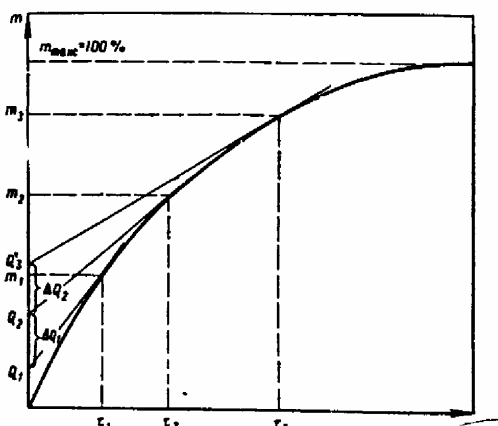


Рис. 7.1. Седиментационная кривая

Затем седиментационную кривую обрабатывают либо графическим способом (путем построения касательных в точках кривой, соответствующих разным значениям τ) и получают данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения, либо пользуются аналитическим методом расчета кривых распределения.

Седиментационный анализ проводят на весах Фигуровского или с помощью торзионных весов.

Седиментация в гравитационном поле и основы гравитационного анализа

Явление седиментации представляет осаждение частиц дисперсной фазы в грубодисперсных системах. Чем крупнее частицы, тем быстрее они оседают. На этой основе можно произвести разделение частиц полидисперсной суспензии на фракции по размерам – фракционирование суспензии, а также провести седиментационный анализ полидисперсной системы, т.е. установить фракционный состав.

Размер частиц суспензии определяют из уравнения стационарного оседания:

$$U_{\text{сед}} = \frac{mg(\gamma - \gamma_0)}{6\pi\eta r \cdot \gamma}; \quad 7.22$$

$$r^2 = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g} \frac{H}{\tau}} = K\sqrt{\frac{H}{\tau}}. \quad 7.23$$

Уравнения 7.22, 7.23 справедливы лишь для твердых и сферических частиц, движущихся равномерно с небольшой скоростью в среде. Анализ ведут в суспензиях не выше 1% (масс.). Суспензия должна быть агрегативно устойчивой. Седиментационный анализ ведут в суспензиях на основе построения кривой седиментации-зависимости массы седиментационного осадка (% содержание от времени оседания рис.7.2). Затем экспериментальную седи-

ментационную кривую обрабатывают либо графическим способом (путем построения касательных в точках кривой, соответствующих разным значениям времени) и получают данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения, либо пользуются аналитическим методом расчета кривых распределения.

Общее количество порошка Q в процентах на дне чашки, через время τ в процентном выражении окажется

$$Q = Q_0 + q, \quad (7.24)$$

где Q_0 – общее количество нацело выпавшего порошка данного размера и более;
 q – содержание осадка, незакончившего оседания (рис.7.2)

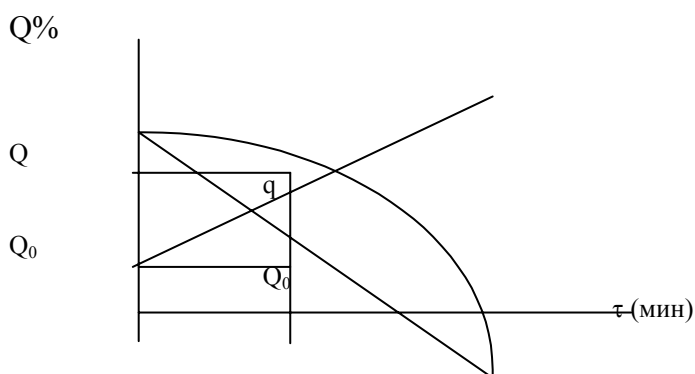


Рис. 7.2. Кривая седиментации

Скорость оседания порошка в этот момент выразится как $\frac{dQ}{d\tau}$, а количество q как $\frac{dQ}{d\tau} \tau$ и можно написать, что к данному моменту времени выпало

$$Q = Q_0 + \frac{dQ}{d\tau} \tau. \quad (7.25)$$

Уравнение 7.25 представляет уравнение касательной к одной из точек кривой седиментации (рис 7.2).

Рассчитав Q_0 для разных значений времени τ , и вычислив размеры частиц по формулам 7.23 строят интегральную кривую распределения $Q_0 = f(r)$. (рис 7.3)

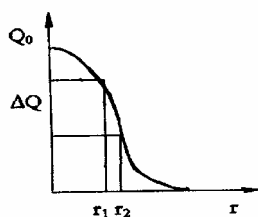


Рис. 7.3 Интегральная кривая распределения

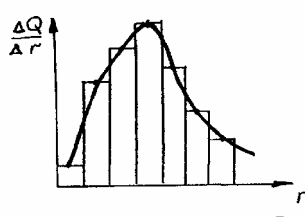


Рис. 7.4 Дифференциальная кривая распределения

Для построения дифференциальной кривой распределения необходимо обработать интегральную кривую распределения следующим образом: через равные интервалы радиусов Δr строят ординаты до пересечения с интегральной кривой, находят ΔQ (рис. 7.3). Затем, откладывая на оси абсцисс значения эквивалентных радиусов r (как $\frac{\Delta r}{2}$), а на оси ординат $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ строят прямоугольник, беря за основание равные интервалы радиусов Δr , а за высоту $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ (рис. 7.4). Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, получают дифференциальную кривую распределения, по которой можно определить $r_{н.в.}$ – наиболее вероятный радиус в данной дисперсной системе.

По форме дифференциальной кривой распределения судят об однородности порошка по размерам. Возможные ошибки при использовании графического метода расчета кривых распределения связаны с недостаточной точностью проведения касательных к кривой. Этим и другим недостаткам удастся избежать при аналитическом методе построения кривых распределения, предложенному Н.Н.Цюрупой.

По аналитическому методу, процесс седиментации описывается уравнением:

$$Q = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \cdot \alpha, \quad (7.26)$$

где Q_m и τ_0 – константы.

Если $Q = \frac{Q_m}{2}$, то $\tau = \tau_0$ –половинному времени седиментации. Продифференцируем уравнение 7.26:

$$\frac{dQ}{d\tau} = Q_m \cdot \frac{\tau_0}{(\tau + \tau_0)^2}. \quad (7.27)$$

Преобразование уравнения 7.25 с учетом 7.26 и 7.27 дает:

$$Q_0 = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} - Q_m \frac{\tau_0}{(\tau + \tau_0)^2} \tau = Q_m \left(\frac{\tau}{\tau + \tau_0} \right)^2 = Q_m \alpha^2. \quad (7.28)$$

Для решения уравнения (7.26) необходимо его преобразовать в линейную зависимость в виде:

$$\frac{\tau}{Q} = \frac{\tau_0}{Q_m} + \frac{\tau}{Q_m}. \quad (7.29)$$

Построив по экспериментальным данным зависимость $\frac{\tau}{Q} = f(\tau)$ в виде прямой линии (7.5) находят из графика Q_m и τ_0 .

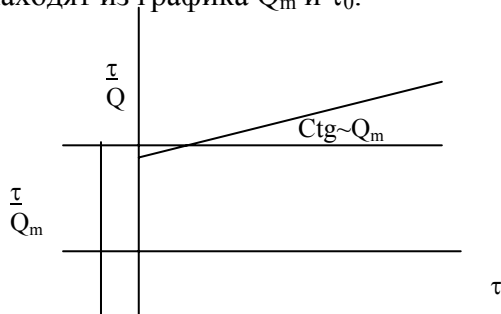


Рис. 7.5. Кривая седиментации

Пользуясь уравнением 7.24 находят:

$$r_0^2 = \frac{K \cdot H}{\tau_0}; \quad r^2 = \frac{K \cdot H}{\tau}. \quad (7.30)$$

Отсюда следует, что

$$\alpha = \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = \frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2}. \quad (7.31)$$

Подставив α в уравнение 7.28, получим выражение интегральной кривой распределения

$$Q_0 = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2} \right)^2. \quad (7.32)$$

Уравнение дифференциальной кривой распределения получается в результате дифференцирования уравнения 7.32 :

$$\frac{dQ_0}{dr} = 4Q_m \cdot r_0^4 \frac{r}{(r^2 + r_0^2)^3}. \quad (7.33)$$

Вводя в уравнение 7.33 значение α из 7.31, получим:

$$\frac{dQ_0}{dr} = \frac{4Q_m}{r_0} \cdot \alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)} = \frac{4Q_m}{r_0} \cdot \varepsilon, \quad (7.34)$$

где $\varepsilon = \alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)}$.

Далее определяют три основных радиуса, характеризующих кривую распределения частиц:

минимальный - $r_{\min} = r_0 \sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}$.

наивероятный - $r_{н.в.} = \frac{r_0}{2,24}$.

максимальный - $r_{\max} = 3r_0$.

Расчетный метод позволяет работать лишь с частью седиментационной кривой, по которой определяют обе константы уравнения седиментации.

Степень полидисперсности можно определить отношением максимального радиуса к наименьшему

$$\sigma = \frac{r_{\max}}{r_{\min}}. \quad (7.35)$$

Таким образом, степень полидисперсности зависит от Q_m , а величина наивероятного радиуса, характеризующего общую дисперсность системы, только от r_0 . Поэтому постоянные Q_m и r_0 названы соответственно коэффициентами полидисперсности и дисперсности. Легко видеть, что величина любой заданной функции будет равна:

$$\begin{aligned} \Delta Q_0 &= Q_{01} + Q_{02} = Q_m \cdot \alpha^2 - Q_m - \alpha_2^2 \\ \Delta Q_0 &= Q_m (\alpha_1^2 - \alpha_2^2), \end{aligned} \quad (7.36)$$

где индексы 1 и 2 относятся к предыдущему и последующему радиусам, то есть вся задача седиментационного анализа сводится к определению двух коэффициентов: Q_m и r_0 .

Под действием гравитационного поля оседают только достаточно крупные частицы. Коллоидные частицы под действием силы тяжести не седиментируют или очень медленно. Если заменить гравитационное поле действием центрифуги с большим ускорением, то будут оседать и коллоидные частицы.

Использовать ультрацентрифугу для определения размера коллоидных частиц впервые в 1910г предложил А.В. Думанский. Для расчетов размера коллоидной частицы применимо уравнение:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{\nu(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}{B}. \quad (7.37)$$

Принимая, что частицы имеют сферическую форму можно написать

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln\left(\frac{x}{x_0}\right)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}}, \quad (7.38)$$

где ω - угловая скорость;

x_0 - начальное расстояние частиц от центра вращения.

Ультрамикрогетерогенные системы (золи) отличаются тем, что их частицы принимают участие в тепловом движении, следуют всем молекулярно-кинетическим законам, которые позволяют определить концентрацию, массу и размер частиц дисперсной фазы.

К таким законам относится закон Эйнштейна-Смолуховского, который устанавливает связь между средним сдвигом частиц $\bar{\Delta}$ и коэффициентом диффузии D :

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}, \quad (7.39)$$

где τ – время между моментами измерения расстояния движущейся частицы.

Если в уравнение вставить значение D из уравнения Эйнштейна ($D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$), то можно получить:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}}. \quad (7.40)$$

Это уравнение называется уравнением Эйнштейна–Смолуховского.

При осаждении частиц ультрамикрорегерогенных систем создается градиент концентраций, который является движущей силой диффузии частиц в направлении, обратном седиментации. При равенстве диффузионного и седиментационного потоков устанавливается диффузионно-седиментационное равновесие.

Поток седиментации рассчитывают по уравнению:

$$i_{\text{сед}} = U_{\text{сед}} n, \quad (7.41)$$

где n – число частиц в единице объема (частичная концентрация);

$U_{\text{сед}}$ – скорость седиментации, которая выражается уравнением 7.17.

Диффузионный поток рассчитывают по уравнению Фика:

$$i_{\text{диф}} = -D \frac{dn}{dH} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \cdot \frac{dn}{dH}, \quad (7.42)$$

где $\frac{dn}{dH}$ – градиент концентрации по высоте H .

Приравняв части уравнений (7.41) и (7.42), получают выражение седиментационно-диффузионного равновесия:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgH}{kT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, \quad (7.43)$$

где n и n_0 – число частиц на исходном уровне и на высоте H соответственно.

Уравнение (7.43) называют уравнением Лапласа-Перрена.

Мерой термодинамической устойчивости к седиментации является высота H , чем больше высота, тем система термодинамически более устойчива к седиментации. Устойчивость повышается с ростом температуры, уменьшением размера частиц и разности плотностей частицы и среды.

Мерой кинетической устойчивости к седиментации является величина, обратная константа седиментации:

$$\frac{1}{S} = \frac{B}{m_{\text{ом}}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}. \quad (7.44)$$

Кинетическая устойчивость регулируется путем изменения вязкости и плотности среды, плотности и размеров частиц.

Относительное движение фаз дисперсных систем можно наблюдать под действием электрического поля, что обусловлено наличием на межфазных поверхностях двойного электрического слоя, возникающего вследствие межфазного взаимодействия. Различают три механизма образования двойного электрического слоя:

- 1) поверхностная диссоциация функциональных групп;
- 2) адсорбция ионов электролитов;
- 3) ориентирование полярных молекул на межфазной границе.

В результате поверхность со стороны одной фазы заряжается положительно, а со стороны другой – отрицательно.

Двойной электрический слой (ДЭС) состоит из заряженной поверхности с потенциалом φ_0 и противоположно заряженной части слоя, в которой находятся противоионы (рис. 7.6).

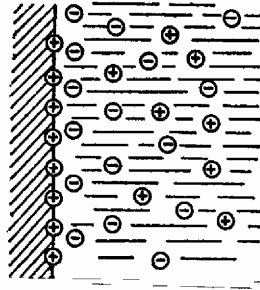


Рис 7.6.Схема строения двойного электрического слоя по Штерну.

Одна часть противоионов примыкает непосредственно к поверхности, образуя плотный (адсорбционный слой)- слой Гельмгольца. Другая часть противоионов под действием теплового движения распространяется в глубь фазы, образуя так называемый диффузионный слой, или слой Гуи. Толщина плотного слоя Гельмгольца принимается равной диаметру противоиона. Эту часть ДЭС можно рассматривать как плоский конденсатор, потенциал которого с увеличением расстояния от поверхности снижается линейно. По теории Гуи-Чепмена противоионы диффузной части ДЭС распределяются в поле поверхностного потенциала в соответствии с законом Больцмана. Теория показывает, что потенциал в диффузной части слоя снижается с расстоянием по экспоненте. При малом значении потенциала эта зависимость выражается уравнением:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\chi x}, \quad (7.45)$$

где φ_0 – потенциал диффузного слоя;

x – расстояние от начала диффузионной части ДЭС;

χ – величина обратная толщине диффузной части слоя.

Согласно теории Гуи-Чепмена толщина диффузной части слоев равна

$$\lambda = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 J}} = K \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum C_{oi} Z_i}}, \quad (7.46)$$

где ε_0 – электрическая постоянная;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

F – постоянная Фарадея;

J – ионная сила раствора;

C_{oi} – концентрация иона в растворе;

Z_i – заряд иона электролита.

Из уравнения 7.46 следует, что λ уменьшается с ростом концентрации электролита, заряда его ионов и с понижением температуры.

При движении одной фазы относительно другой на плоскости скольжения происходит разрыв ДЭС и возникновение электрического потенциала, как его часто называют “дзета” - потенциал (ζ). Под действием электрического поля могут двигаться дисперсная фаза относительно дисперсионной среды (электрофорез) или дисперсионная среда относительно дисперсной фазы (электроосмос).

Значение электрокинетического потенциала возникающего при электрофорезе или электроосмосе, можно рассчитать по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta U_0}{\varepsilon \varepsilon_0 E} \quad (7.47)$$

или

$$\zeta = \frac{\eta \chi v}{\varepsilon \varepsilon_0 J} \quad (7.48)$$

где η – вязкость среды;

U_0 – линейная скорость движения фаз;

E – напряженность электрического поля;
 χ – удельная электропроводность среды;
 u – объемная скорость движения среды;
 J – сила тока.

Электрокинетический потенциал зависит от тех же факторов, что и толщина диффузной части ДЭС.

7.1. Контрольные вопросы

1. В чем причина молекулярно-кинетических явлений и почему они распространяются преимущественно на коллоидные системы, а не на все дисперсные системы?

2. Какова природа броуновского движения частиц? Как характеризовать интенсивность броуновского движения частиц?

3. В чем заключается явление диффузии? Виды диффузии. Приведите примеры диффузии.

4. Что такое градиент концентрации, скорость диффузии и коэффициент диффузии?

5. Какая связь между средним сдвигом частицы и коэффициентом диффузии?

6. В чем заключается гипсометрический закон распределения концентрации дисперсной фазы на высоте? Какие условия необходимы для соблюдения этого закона?

7. Что такое устойчивость и в чем особенность седиментационной (кинетической) и агрегативной устойчивости дисперсных систем?

8. От каких свойств среды зависит константа седиментации?

9. Что такое осмос, его причины и следствия. Как зависит осмотическое давление от размеров частиц дисперсной фазы?

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

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

12. Какие свойства дисперсных систем называют молекулярно-кинетическими?

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

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

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

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

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

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

19. Каково назначение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам? Как изменяется вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?

20. Как определить содержание частиц для данного интервала размеров по интегральным и дифференциальным кривым распределения?

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

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

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

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

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

26. Что понимают под толщиной диффузной части двойного электрического слоя? Чем определяются толщина плотной и диффузионной частей двойного электрического слоя?

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

28. Что называют электрокинетическим потенциалом? Какие факторы влияют на ξ -потенциал отрицательно заряженных частиц при введении в золь – нитратов калия, бария и лантана?

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

7.2. Примеры решения задач

1. Определите коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг $\bar{\Delta}$ частицы гидрозоля за время $\tau = 10$ нм, $T = 293,2$ К, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с, $r = 50$ нм.

Решение: Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

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

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,3 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Коэффициент диффузии и средний сдвиг частицы связаны уравнением Эйнштейна-Смолуховского:

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

Тогда среднеквадратичный сдвиг частицы составит:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,3 \cdot 10^{-22} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

2. Определите радиус гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте $h = 8,56$ см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3$ г/см³, плотность воды $\rho_0 = 1,0$ г/см³.

Решение: При установлении диффузионно-седиментационного равновесия распределение частиц по высоте рассчитывается по уравнению гипсометрического закона:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = \frac{v g (\rho - \rho_0) h}{KT}$$

Согласно условию задачи $v = v_0/e$, тогда $\ln \frac{v_h}{v_0} = -1$.

Объем сферической частицы $v = 4/3\pi r^3$. Тогда,

$$r = \sqrt[3]{\frac{3KT}{4\pi g h (\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} (19,3 - 1) \cdot 10^3}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

3. Рассчитайте осмотическое давление 30%-ного гидрозоля SiO₂ при 293,2 К, если удельная поверхность частиц $S_{уд} = 2,7 \cdot 10^5$ м²/кг. Плотность частиц гидрозоля SiO₂ $\rho = 2,2$ г/см³, плотность среды $\rho_0 = 1,15$ г/см³.

Решение: Для дисперсных систем осмотическое давление π рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа следующего вида:

$$\pi = \nu KT = \frac{c}{m} KT,$$

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

Находим массовую концентрацию частицы дисперсной фазы:

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

Массу сферической частицы определяем по формуле $m = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho$, диаметр частицы

$$d = \frac{6}{S_{\text{уд}} \cdot \rho}. \text{ Тогда, } d = \frac{6}{S_{\text{уд}} \cdot \rho} \cdot m = \frac{36\pi}{S_{\text{уд}}^3 \cdot \rho^2} = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитываем осмотическое давление π :

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

4. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания τ на расстоянии $h = 10^{-2}$ м составляет 60 мин. Плотность дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение: По закону Стокса

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}}; \quad u = \frac{h}{\tau} = \frac{10^{-2}}{3600} \text{ м} / \text{с};$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}{2(2,7 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9,81 \cdot 3600}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

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

Решение. Среднеквадратичный сдвиг частицы $\bar{\Delta}$ за промежуток времени τ определяется по закону Эйнштейна-Смолуховского:

$$\bar{\Delta}^2 = 2 D \tau.$$

Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

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

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

Тогда среднеквадратичный сдвиг частицы составит:

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

6. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте $h = 8,56$ см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3$ г/см³, плотность воды $\rho_0 = 1,0$ г/см³.

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

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

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

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

$$r = \sqrt[3]{\frac{3kT}{4\pi gh(\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}}$$

$$= 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,98 \text{ нм}$$

7. Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызвать оседание частиц радиусом $r=5 \cdot 10^{-8}$ м и плотностью $\rho=3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ в среде с плотностью $\rho_0=1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и вязкостью $\eta=1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ при $T=300\text{К}$.

Решение: Для того, чтобы происходило оседание частиц, необходимо преобладание скорости оседания над скоростью теплового движения примерно на порядок. Для оценки скорости теплового движения частиц рассчитывают средний сдвиг \bar{X} за 1с. По уравнению:

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{kT}{3\pi\eta r} t}$$

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-8}}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.}$$

Задаются скоростью оседания $U_{ц} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$.

По уравнению

$$U_{ц} = \frac{2(\rho - \rho_0)\omega^2 h r^2}{9\eta}$$

находят центробежное ускорение

$$\omega^2 h = \frac{U_{ц} 9\eta}{(\rho - \rho_0)2r^2},$$

$$\omega^2 h = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 25 \cdot 10^{-16}} = 2,7 \cdot 10^3 \text{ м/с}^2.$$

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

Решение: Толщина диффузионного ионного слоя рассчитывается по уравнению:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{2 F^2 I}},$$

где электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$, постоянная Фарадея $F = 96500 \text{ Кл/моль}$, ионная сила раствора $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ (c – концентрация в моль/м³).

Для электролита NaCl ионная сила равна:

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

Выразим концентрацию раствора NaCl в моль/м³:

$$c = \frac{25}{M} = \frac{25}{58,44} = 0,428.$$

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

$$\lambda = \sqrt{\frac{82,2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 288}{2 \cdot 96500^2 \cdot 0,428}} = 1,477 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 14,77 \text{ нм}.$$

9. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по данным седиментационного анализа суспензии талька в воде: $H = 0,1\text{м}$; $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $m_{\text{max}} = 222\text{мг} = 222 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$.

Решение:

Вариант 1. Седиментационная кривая обрабатывалась путем построения касательных.

Результаты обработки экспериментальной седиментационной кривой (рис.7.7) и расчета радиусов по номограмме для расчета радиусов частиц или уравнению 7.20 представлены в таблице:

Данные для построения интегральной кривой распределения частиц талька в воде; $K = 0,52 \cdot 10^{-3}$ (графический метод)

Время оседания для точки, к которой проведена касательная t , мин	Масса фракции осадка по седиментационной кривой $m \cdot 10^6$, кг	Процентное содержание фракции Q , %	Нарастающее суммарное содержание частиц (начиная с мелких), %	Эквивалентный радиус частиц $r \cdot 10^6$, м
1	2	3	4	5
5	10	4,5	100	9,5
8	6	2,7	95,5	7,5
10	24	10,8	92,8	6,7
15	17	7,7	82,0	5,5
20	20	9,0	74,3	4,7
25	20	9,0	65,3	4,2
30	20	9,0	56,3	3,8
40	26	11,7	47,3	3,4
50	15	6,8	35,6	3,0
80	8	3,6	28,8	2,6
100	4	1,8	25,2	2,1
120	10	4,5	23,4	1,9
240	42	18,9	18,9	1,4

(интегральная кривая изображена на рис.7.3.).

Максимальный радиус частиц (найден путем проведения из начала координат касательной к седиментационной кривой) $r_{max} = 12,3 \cdot 10^{-6}$. Из интегральной кривой распределения получены данные для построения дифференциальной кривой; результаты представлены в таблице:

Данные для построения дифференциальной кривой распределения частиц талька в воде (графический метод)

$r \cdot 10^6$, м	Δr	ΔQ	$\Delta Q / \Delta r$
2	2	21	10,5
3	1	17	17
4	1	22	22
5	1	17	17
6	1	13	13
7	1	5	5
8	1	3	3
9	1	2	2
10	1	2	2

Дифференциальная кривая изображена на рис. 7.4. Из рис. 7.6 следует, что $r_{н.в.} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ м.

Вариант 2. Расчет кривых распределения частиц талька в воде аналитическим методом (Н.Н. Цюрупа).

На экспериментальной седиментационной кривой выбирают несколько значений m и рассчитывают по ним процентное содержание частиц в осадке:

$$Q = \frac{m}{m_{max}} \cdot 100 \quad \text{и} \quad t/Q.$$

Данные для построения спрямленной кривой седиментации

t , с	$m \cdot 10^6$, кг	Q , %	t/Q
300	50	23	13,0
600	89	40	15,0
900	124	56	16,1

1200	133	60	20,0
1800	166	75	24,0

По данным таблицы строят график зависимости $t/Q_m = f(t)$ в виде прямой линии (рис. 7.6) и находят из него постоянные уравнения (7.29); для уточнения направления прямой полезно при этом пользоваться методом наименьших квадратов.

Из графика находят: $t_0/Q_m = 10,4$ (начальная ордината); $Q_m = 133$ (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс). Отсюда $t_0 = 10,4 \cdot 133 = 1387$.

По уравнению рассчитывают r_0 :

$$r_0^2 = \frac{K^2 H}{t_0} = \frac{9 \eta H}{2g(\rho - \rho_0)t_0};$$

$$r_0^2 = \frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{2 \cdot 9,81 \cdot 1,7 \cdot 10^3 \cdot 1387} = 0,194 \cdot 10^{-10}; r_0 = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Далее рассчитывают три основных радиуса частиц:

$$r_{\min} = r_0 \sqrt{0,1 \sqrt{Q_m} - 1} = 4,4 \cdot 10^{-6} \sqrt{0,1 \sqrt{133} - 1} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ м};$$

$$r_{\text{н.с.}} = \frac{r_0}{2,24} = \frac{4,4 \cdot 10^{-6}}{2,24} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ м};$$

$$r_{\max} = 3r_0 = 3 \cdot 4,4 \cdot 10^{-6} = 13,2 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Расчет интегральной кривой проводят по уравнению:

$$Q' = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2} \right) = Q_m \alpha^2.$$

Дифференциальную кривую рассчитывают по уравнению:

$$\frac{dQ'}{dr} = \frac{4Q}{r_0} \alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)} = \frac{4Q_m}{r_0} \varepsilon;$$

$$\frac{4Q_m}{r_0} = \frac{4 \cdot 133}{4,4 \cdot 10^{-6}} = 121 \cdot 10^6.$$

Значения $\varepsilon = f(\alpha)$ находят из таблицы зависимости коэффициента ε от α для расчета кривых распределения по методу Н.Н.Цюрупы

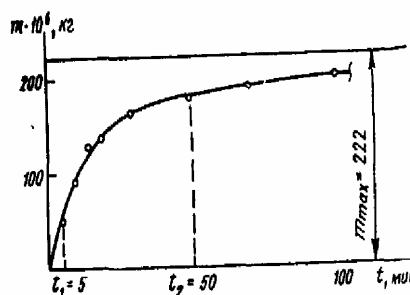


Рис. 7.7 Седиментационная кривая

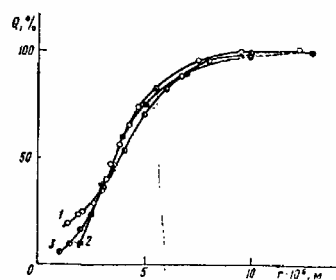


Рис. 7.8 Интегральная кривая распределения (1- граф. метод, 2-аналит. Метод Цюрупы, 3-аналит.метод Авдеева)

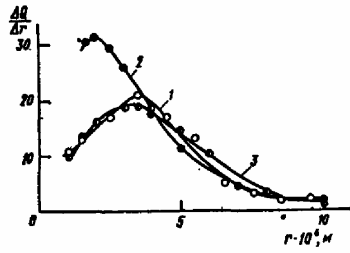


Рис. VII.9. Дифференциальные кривые распределения (1- граф. метод, 2-аналит. Метод Цюрупы, 3- аналит.метод Авдеева)

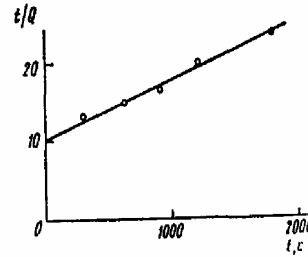


Рис. VII.10. К расчету кривых распределения по методу Цюрупы

10. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц песка в воде. В результате графической обработки седиментационной кривой получены данные, помещенные в таблице, плотность песка $\rho = 2,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; высота оседания $H = 0,1 \text{ м}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Данные седиментационного анализа суспензии песка в воде

Время оседания для точки, к которой проведена касательная, t, мин	Содержание фракции Q, %	Нарастающее суммарное содержание частиц, %	Эквивалентный радиус $r \cdot 10^6$, м
2	12,9	100	19,0
6	42,3	87,1	11,0
10	17,8	44,8	8,0
16	13,3	27,0	6,6
20	6,0	13,7	6,0
25	5,7	7,7	5,4
30	2,0	2,0	4,9

Решение: По уравнению $r = K\sqrt{H/t}$ или с помощью номограммы рассчитывают по экспериментальным данным радиус частиц. Для построения интегральной кривой подсчитывают нарастающее суммарное содержание частиц, начиная с самих мелких. По полученным данным строят интегральную кривую распределения частиц. Обработывая интегральную кривую, получают данные для построения дифференциальной кривой, помещенные в таблице:

Данные для построения дифференциальной кривой распределения частиц песка в воде

$r \cdot 10^6$, м	$\Delta r \cdot 10^6$, м	ΔQ , %	$\Delta Q/\Delta r$
1	2	3	4
4	-	-	-
6	2	14	7
8	2	34	17
10	2	30	15
12	2	14	7
14	2	4	2
16	2	2	1
18	2	1	0,5
20	2	0,5	0,25

Интегральная и дифференциальная кривые распределения изображены на рис.7.11.

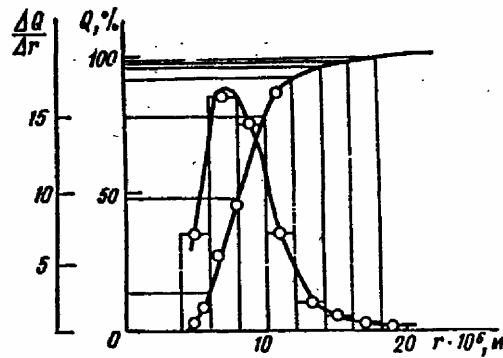


Рис. 7.11. Интегральная и дифференциальная кривые распределения для суспензии песка в воде

11. Рассчитать и сравнить время оседания частиц в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц $r = 10^{-7}$ м; плотность дисперсионной фазы $\rho = 3 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; высота оседания $H = 0,1$ м; центробежное ускорение $\omega^2 h = 200g$.

Решение: Время оседания $\tau = \frac{H}{u}$. Скорость оседания частиц в гравитационном поле рассчитывают по уравнению:

$$u_g = \frac{2 r^2 g (\rho - \rho_0)}{9 \eta} = \frac{2 \cdot 10^{-14} \cdot 9,81 \cdot 10^3}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-8} \text{ м/с},$$

а в центробежном:

$$u_c = \frac{(\rho - \rho_0) 2 \omega^2 h r^2}{9 \eta} = \frac{10^3 \cdot 2 \cdot 200 \cdot 9,81 \cdot 10^{-14}}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}.$$

Следовательно:

$$t_r = \frac{0,1}{4,36 \cdot 10^{-8}} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ с} \cong 27 \text{ сут};$$

$$t_u = \frac{0,1}{4,36 \cdot 10^{-6}} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ с} \cong 38 \text{ мин}.$$

12. Рассчитать радиус частиц золя AgCl в воде, если время их оседания в центрифуге составило 10 мин при следующих условиях: исходный уровень $h_1 = 0,09$ м; конечный уровень $h_2 = 0,14$ м; плотность дисперсионной фазы $\rho = 5,6 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; частота вращения центрифуги $n = 1000$ об/мин; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение: Радиус частиц рассчитывают по уравнению:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(h_2 / h_1)}{2(\rho - \rho_0) \omega^2 t}}.$$

Угловая скорость $\omega = 2\pi n / 60$, где n – число оборотов в минуту (частота вращения).

Следовательно, $\omega = \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 1000}{60} = 105 \text{ с}^{-1}$,

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 0,14 / 0,09}{2 \cdot 4,6 \cdot 10^3 \cdot 105^2 \cdot 10 \cdot 60}} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

7.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите средний квадратичный сдвиг частиц гидрозоля гидроксида железа (III) за 10с, если радиус частиц равен 50мкм, вязкость воды $\eta = 10^{-3}$ Па·с, температура 20°C.

2. Показать, что среднеквадратичный сдвиг частиц радиусом $r_1 = 100$ мкм и $r_2 = 1$ мкм соответствует уравнению Эйнштейна, если смещение $\bar{\Delta}$ соответственно равно 4,1 мкм и 41 мкм за одно и то же время.

3. Определить среднеквадратичный сдвиг частиц дыма хлорида аммония с радиусом 10^{-7} м при 273,2 К за 5 с. Вязкость воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

4. Вычислить среднеквадратичный сдвиг частиц при броуновском движении эмульсии с радиусом $6,5 \cdot 10^{-6}$ за 1 с, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с, температура 288 К.

5. Вычислите по среднеквадратичному сдвигу $\bar{\Delta}$ частиц гуммигута постоянную Авогадро, если радиус частиц равен 0,212 мкм, а за время $\tau = 1$ мин частицы переместилась на 10,65 мкм при 17°C. Вязкость среды $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

6. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц дыма оксида цинка при радиусе $2 \cdot 10^{-6}$ м, вязкость воздуха $1,7 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура 283 К.

7. Определите коэффициент диффузии мицелл мыла в воде при 313 К и среднем радиусе мицелл $r = 125 \cdot 10^{-10}$ м. Вязкость среды $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с, постоянная Больцмана $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

8. Среднеквадратичное значение проекции сдвига частицы гидрозоль SiO_2 за 3 с составляет 8 мкм. Определите радиус частицы, если вязкость дисперсионной среды равна $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 293 К.

9. Определите проекцию среднего сдвига $\bar{\Delta}$ для частиц гидрозоль за время 10 с, если радиус частиц 0,05 мкм, температура опыта 293 К, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

10. По данным Сведберга, коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен $2,7 \cdot 10^{-6}$ м²/сут. Определите дисперсность частиц гидрозоль золота. Вязкость воды при 298 К равна $8,94 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

11. Ниже приведены результаты измерения среднеквадратичного сдвига частиц суспензии гуммигута в воде, полученные Перреном:

Время сдвига, с	30	60	90	120
Сдвиг, мкм	7,09	10,65	11,31	12,00

На основании этих результатов вычислите среднее значение числа Авогадро. Радиус частиц суспензии 0,212 мкм, температура 290 К, вязкость среды $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

12. Результаты экспериментов Сведберга по определению среднего сдвига $\bar{\Delta}$ частиц золь платины в разных средах при 293 К следующие:

	$\eta \cdot 10^4$ Па·с.	τ , с	$\bar{\Delta}$, мкм
Ацетон	3,2	1,60	6,2
Вода	10,0	0,65	2,1
Пропиловый спирт	22,6	0,45	1,3

На основании этих данных определите дисперсность частиц золь, а также коэффициенты диффузии частиц в указанных средах.

13. Ниже приведены результаты изучения равновесного распределения частиц гидрозоль селена по высоте под действием силы тяжести (при 293 К):

h, мкм	50	850	1050	1250
Число частиц в единице объема	595	271	165	90

Используя эти данные, рассчитайте коэффициент диффузии частиц селена в воде. Плотность селена примите равной $4,81$ г/см³, плотность воды 1 г/см³, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

14. Определите высоту, на которой после установления диффузионно - седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоль SiO_2 уменьшится вдвое. Частицы золь сферические, дисперсность частиц: а) $0,2 \text{ нм}^{-1}$;

б) $0,1 \text{ нм}^{-1}$; в) $0,01 \text{ нм}^{-1}$. Плотность SiO_2 $2,7$ г/см³, плотность воды 1 г/см³, температура 298 К.

15. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания на расстояние 1 см составляет: а) 30 с; б) 60 мин; в) 100 ч, плотность дисперсной фазы и дис-

персионной среды составляет соответственно 2,7 и 1,1 г/см³, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

16. Рассчитайте толщину диффузионного ионного слоя λ на поверхности твердой пластинки, помещенной в водные растворы с содержанием индифферентного электролита KCl: а) $1 \cdot 10^{-5}$; б) $1 \cdot 10^{-3}$; в) $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Относительную диэлектрическую проницаемость растворов при 298К примите равной 78,5. Постройте график зависимости φ / φ_8 от расстояния, которое изменяется от λ до 5λ .

17. Рассчитайте толщину диффузионного ионного слоя λ на поверхности пластинки при 300 К в водном растворе, 1 л которого содержит 0,05г NaCl и 0,01г Ba(NO₃)₂ (индифферентные электролиты). Относительная диэлектрическая проницаемость раствора равна 76,5. Во сколько раз изменится λ , если раствор разбавить чистой водой в 4 раза?

18. Рассчитайте емкость диффузионного слоя дисперсной фазы. Дисперсионной средой является водный раствор CaCl₂ концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 283К с относительной диэлектрической проницаемостью 83,8. Определите, во сколько раз изменится емкость, если к раствору CaCl₂ добавить равный объем водного раствора NaCl такой же мольной концентрации?

19. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности кварца по данным, полученным при исследовании электроосмотического переноса жидкости через кварцевую мембрану: сила тока $2 \cdot 10^{-3}$ А, объемная скорость раствора KCl, переносимого через мембрану 0,02 мл/с, удельная электропроводность раствора $1,2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

20. Постройте график зависимости электрокинетического потенциала поверхности дисперсной фазы (электрокорунд, α -Al₂O₃) от концентрации электролита $c_{эл}$ (гексаметафосфат натрия) по экспериментальным данным электроосмоса:

$c_{эл}, \%$	0,02	0,05	0,10	0,20
$U \cdot 10^3, \text{мл/с}$	1,85	1,25	2,01	1,28
$I \cdot 10^3, \text{А}$	1,70	1,70	2,15	3,30
$\chi \cdot 10^2, \text{см} \cdot \text{м}^{-1}$	2,40	3,91	6,10	10,20
$\chi \cdot 10^2, \text{см} \cdot \text{м}^{-1}$	7,76	6,42	0,49	0,20

Относительная диэлектрическая проницаемость растворов 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Определите знак заряда поверхности мембраны, если растворы под действием тока перемещаются к катоду.

21. Рассчитайте электрофоретическую скорость передвижения частиц золя трисульфида мышьяка по следующим данным: ζ -потенциал частиц – 42,3мВ, расстояние между электродами 0,4м, внешняя разность потенциала 149В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

22. Рассчитать средний сдвиг \bar{x} сферических частиц песка в воде (т.е. смещение за счет теплового движения) и скорость седиментации при следующих условиях: температура $T = 293$ К, вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность песка $\rho = 2 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Сравнить седиментационную устойчивость дисперсных систем с размерами частиц 10^{-5} м (грубодисперсная система) и 10^{-8} м (коллоидная система).

23. Рассчитать время оседания в воде частиц песка размерами 10^{-5} и 10^{-8} м с высоты $H = 0,1$ м, воспользовавшись данными задачи 22. Оценить седиментационную устойчивость дисперсных систем.

24. Рассчитать время оседания в воде частиц оксида алюминия, воспользовавшись данными задачи 19. Оценить седиментационную устойчивость дисперсных систем.

25. Построить седиментационную кривую и рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц воронежской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации:

$t, \text{мин}$	0,5	1	2	4	6	8	12	16	20	24
$m, \text{кг}$	8	11	18	21	26	29	34	38	40	40

Высота оседания $H = 0,09\text{ м}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$; плотность глины $\rho = 2,72 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

26. Построить седиментационную кривую и рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц часовъярской глины в водном растворе уксусной кислоты, используя графический метод обработки кривой седиментации:

t, мин	0,5	1	2	3	5	7	9	12	15
m кг	8	12	15	18	25	30	33	35	35

Высота оседания $H = 0,093\text{ м}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$; плотность глины $\rho = 2,76 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1,1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

27. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц веселовской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации.

t, мин	0,25	0,5	1	2	4	8	12	16	24	28
m кг	2	7	11	14	22	37	45	48	50	50

Высота оседания $H = 0,1\text{ м}$; плотность воды $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной фазы $\rho = 2,73 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$.

28. По данным задачи 24 рассчитать и построить кривые распределения по аналитическому методу Н.Я. Авдеева.

29. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензии глуховской глины в воде по следующим экспериментальным данным:

t, мин	1	2	3	5	10	15	20	25	30	35
m кг	6,5	12	17,5	25	37	44	47,5	49	50	50

Плотность частиц дисперсионной фазы $\rho = 2,74 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$, высота оседания $H = 0,12\text{ м}$. Использовать метод построения касательных к кривой седиментации.

30. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензии оксида алюминия в метаноле по следующим экспериментальным данным:

t, мин	2	3	5	10	20	30	50	80	120	150
m кг	19	31	46	57	65	69	74	78	80	80

Плотность дисперсионной фазы $\rho = 3,9 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$, высота оседания $H = 0,08\text{ м}$. Использовать метод построения касательных к кривой седиментации.

31. По данным седиментационного анализа песка в воде определить постоянные Q_m , t_0 и τ_0 по методу Н.Н. Цюрупы и рассчитать три основных радиуса частиц:

t, с	120	360	600	960	1200	1500	1800
Q, %	12,9	55,2	73,0	86,5	92,3	98,0	100,0

Плотность дисперсионной фазы $\rho = 2,1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$, высота оседания $H = 0,1\text{ м}$.

32. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц для Al_2O_3 в воде по следующим экспериментальным данным, полученным в результате графической обработки седиментационной кривой (t – время оседания для точки, в которой проведена касательная к седиментационной кривой):

t, мин	60	150	300	360	450	1000	2400
m кг	4	7	29	11	32	12	5

Высота оседания $H = 0,08\text{ м}$; вязкость среды $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$; плотность Al_2O_3 $\rho = 4 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

33. Построить седиментационную кривую, рассчитать интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц талька в воде, используя графический метод обработки кривой седиментации:

t, мин	15	30	60	120	240	360	480	600
m кг	3	6,0	8,0	9,0	12,0	13,0	13,5	13,5

Высота оседания $H = 0,1\text{ м}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$; плотность дисперсионной фазы $\rho = 2,74 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

34. С какой скоростью осаждаются частицы аэрозоля хлорида аммония $\rho = 1,5 \cdot 10^3$ кг/м³, имеющие радиус $\rho_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ м. Вязкость воздуха равна $1,76 \cdot 10^{-5}$ Па·с, плотностью воздуха можно пренебречь.

8. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные частицы различных материалов, находясь в ионогенных полярных средах (вода, спирты, водно-органические растворы) приобретают поверхностный заряд благодаря селективной адсорбции ионов электролита из раствора. Причиной возникновения поверхностного электрического заряда могут быть также образование поверхностных ионогенных соединений, ориентация молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела. В углеводородных средах частицы дисперсной фазы часто приобретают заряд вследствие ориентации полярных молекул воды на границе частица - углеводородная среда. Вблизи заряженной поверхности формируется двойной электрический слой (ДЭС), который состоит из заряженной поверхности с потенциалом φ_0 и противоположно заряженной части слоя, в которой находятся противоионы (рис.8.1).

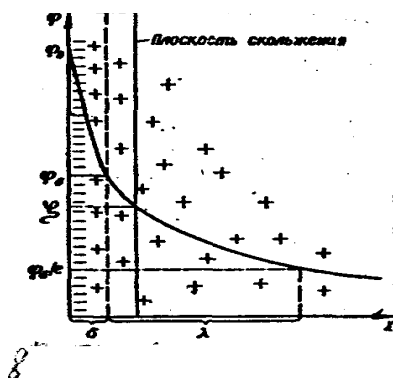


Рис.8.1. Двойной электрический слой и изменение в нем потенциала

Одна часть противоионов располагается непосредственно на заряженной поверхности, образуя адсорбционный

(плотный) слой Гельмгольца. Другая часть противоионов под действием броуновского движения распределяется в объеме фазы и образует диффузионный слой Гун. Толщина адсорбционного слоя Гельмгольца равна диаметру противоиона. Противоионы диффузной части ДЭС распределяются в поле поверхностного потенциала в соответствии с законом Больцмана.

Потенциал в диффузионной части изменяется по экспоненте

$$\varphi = \varphi_{\delta} \cdot e^{-x/\lambda} \quad (8.1)$$

где φ_{δ} потенциал диффузионного слоя Гуи;

x - расстояние от начала диффузной части ДЭС;

λ , - величина, обратная толщине диффузной части слоя.

Толщина диффузионного слоя соответствует расстоянию, на котором потенциал диффузионной части ДЭС φ_{δ} уменьшается в e раз и равна:

$$X = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 RT}{2F^2 J}} = k \sqrt{\frac{\varepsilon \Gamma}{\sum_i a_i \cdot Z_i^2}}, \quad (8.2)$$

где ε_0 -электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-22}$ м;

ε - относительная диэлектрическая проницаемость среды;

F - постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

J - ионная сила раствора;

C_i - концентрация иона в растворе, моль/м²;

Z_i - заряд иона электролита.

Толщина диффузионного слоя уменьшается с ростом концентрации электролита, заряда его ионов и с уменьшением температуры.

На границе скольжения между движущейся частицей и средой возникает электрокинетический потенциал или ξ -потенциал (дзетта - потенциал), который всегда меньше ϕ_δ - потенциала на границе частица-среда, обусловленного поверхностным зарядом. В отличие от ϕ_δ -потенциала, который практически не изменяется от введения посторонних электролитов в дисперсионную среду, ξ -потенциал очень чувствителен к небольшим количествам электролита. При введении электролита наблюдаются два явления - ионообменная адсорбция в двойном слое и изменение толщины ДЭС как следствие изменения ионной силы раствора. Расчет ξ - потенциала осуществляют по формуле Гельмгольца - Смолуховского:

$$\xi = \frac{U_0 \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 E} \quad \text{или} \quad \xi = \frac{\eta \chi \nu}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 I}, \quad (8.3)$$

где η - вязкость среды;

U_0 - линейная скорость движения фаз;

E - напряженность электрического поля;

χ - удельная электропроводность среды;

ν - объемная скорость движения среды;

I — сила тока.

Для дисперсных систем свойственны электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциал течения и потенциал осаждения. Движение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды называется электрофорезом; движение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы - электроосмосом. Возникновение электрической разности потенциалов при осаждении частиц дисперсной фазы (седиментации) называется потенциалом осаждения, а возникновение электрической разности потенциалов при движении среды относительно дисперсной фазы называется потенциалом течения.

Гюккель впервые указал на существование электрофоретического торможения: под действием внешнего электрического поля диффузный ионный слой перемещается в направлении, противоположном движению частиц. В результате возникает поляризация ДЭС, образуются диполи, электрическое поле которых направлено противоположно внешнему электрическому полю, электрофоретическая скорость уменьшается и ξ - потенциал будет меньше, чем рассчитанный по уравнению Смолуховского.

При наложении электрического поля происходит электрическая релаксация частиц, что приводит к уменьшению электрофоретической скорости.

При расчете ξ - потенциала по данным электроосмоса следует учитывать особенности этого процесса.

ξ -потенциал зависит от размера пор для мелкопористых порошков и диафрагм, это объясняется поверхностной проводимостью, т.к. проводимость жидкости U частиц твердой фазы выше, чем в объеме, за счет ДЭС поверхностная проводимость возрастает с уменьшением радиуса пор. Чтобы получить истинное значение ξ - потенциала надо ввести в расчет поправочный коэффициент a .

По значению и характеру изменения ξ -потенциала частиц зольей, эмульсий, порошков, пористых тел можно судить об устойчивости золя и о строении ДЭС этих систем и влиянии на него различных факторов. Электрофорез используется не только в медицине, но и для нанесения покрытий на поверхность проводников и диэлектриков; электроосмос используют

для осушки порошков, пористых тел, грунтов. Для частиц цилиндрической формы расчет ξ -потенциала производят по формуле:

$$\xi = \frac{4\pi\eta U}{\varepsilon H}, \quad (8.4)$$

где η - вязкость среды;

U - электрофоретическая скорость;

ε - диэлектрическая проницаемость среды;

H - градиент потенциала, который рассчитывают по уравнению:

$$H = \frac{E}{l}, \quad (8.5)$$

где E - электродвижущая сила;

l - расстояние между электродами.

Для частиц сферической формы используют формулу:

$$\xi = \frac{6\pi\eta U}{\varepsilon H}. \quad (8.6)$$

Величина электрокинетического потенциала зависит от концентрации ионов электролитов в растворе и от их заряда. Чем больше концентрация раствора электролита, тем меньше толщина диффузионной части ДЭС, тем меньше ξ -потенциал; $\xi=0$, если ионы диффузионного слоя перейдут в адсорбционный.

8.1. Контрольные вопросы

1. Какие возможны причины возникновения ДЭС? Приведите примеры механизмов образования ДЭС в различных дисперсных системах.

2. Строение ДЭС. Как влияет увеличение расстояния от поверхности на потенциал поверхности φ ?

3. Как изменяется поверхностное натяжение в связи с зарядом поверхности?

4. Чем различаются φ -потенциал и электрический потенциал? Как они зависят, от концентрации электролитов в среде?

5. В чем заключается явление электрофореза? Как по скорости электрофореза определить электрокинетический потенциал?

6. Что такое электроосмос? Как по объемной скорости электроосмоса определить электрокинетический потенциал? Что такое поверхностная проводимость?

7. Что понимают под толщиной диффузионной части ДЭС? Чем определяется толщина адсорбционной и диффузионной частей ДЭС? Как зависит толщина двойного слоя от концентрации электролита в растворе?

8. Что такое электрофоретическое торможение, релаксационный эффект? В каких случаях их следует учитывать при расчете ξ -потенциала?

8.2. Примеры решения задач

1. Рассчитайте ξ -потенциал частиц полистирольного латекса: смещение цветной границы золя a при электрофорезе составляет $2,5 \cdot 10^{-2}$ м за время $\tau=60$ мин. Напряжение, приложенное к концам электродов, $E=115$ В. Расстояние между электродами $l = 0,55$ м. Диэлектрическая проницаемость среды равна 81. Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Электрическая постоянная $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Решение: Уравнение Смолуховского, связывающее ξ -потенциал частиц с линейной скоростью электрофореза U_0 выражается как:

$$\xi = \frac{U_0 \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 H}.$$

Линейная скорость равна:

$$U_0 \frac{a}{\tau} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{3600} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ м / с /}$$

Напряженность внешнего поля:

$$H = \frac{E}{e} = \frac{115}{0,55} = 209 \text{ В / м};$$

$$\xi = \frac{U_0 \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 H} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,7 \cdot 10^{-5}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-22} \cdot 209} = 0,046 \text{ В}.$$

2. Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе керамический фильтровый раствор KCl, если при протекании раствора под давлением $p = 3,1 \cdot 10^4$ Па потенциал течения составил $U = 1,2 \cdot 10^{-2}$ В. Свойства дисперсионной среды при 298,2 К: удельная электропроводность $\chi = 0,141 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Концентрация водного раствора KCl составляет 0,01м, вязкость раствора $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, проницаемость $\varepsilon = 78,5$.

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

$$U = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi \cdot p}{\eta \cdot \chi}, \text{ откуда}$$

$$\xi = \frac{U \eta \chi}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 p} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,41}{78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-22} \cdot 3,1 \cdot 10^4} = 0,07 \text{ В}.$$

3. Электрокинетический потенциал частиц гидрозоль 50 мВ. Приложенная внешняя ЭДС 240 В, расстояние между электродами 40 см; вычислить электрофоретическую скорость частиц золь, если форма их цилиндрическая. Вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, диэлектрическая проницаемость среды 81.

Решение: Из формулы электрокинетического потенциала частиц цилиндрической формы:

$$\xi = \frac{4\pi U \eta}{\varepsilon H}$$

находим электрофоретическую скорость:

$$U = \frac{\xi \varepsilon H}{4\pi \eta}, \text{ где } H = \frac{E}{l} = \frac{240}{0,14} = 600 \text{ В / м},$$

$$U = \frac{0,05 \cdot 81 \cdot 600}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ м / с}.$$

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

Решение: Толщина диффузионного ионного слоя рассчитывается по уравнению:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 J}}.$$

Для электролита NaCl ионная сила J равна

$$J = S(c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2) = c,$$

где c - концентрация раствора NaCl в моль/м³

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

Тогда ионная сила раствора NaCl:

$$J = S(0,428 \cdot 1^2 + 0,428 \cdot 1^2) = 0,428$$

Толщина диффузионного слоя:

$$\lambda = \sqrt{\frac{82,2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-22} \cdot 8,31 \cdot 288}{2 \cdot (96500)^2 \cdot 0,428}} = 1,477 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

8.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя трех сернистого мышьяка, если ξ -потенциал частиц равен 89,5 мВ, разность потенциалов между электродами 240В, расстояние 20см, вязкость 0,001 Па·с, диэлектрическая проницаемость 81. Форма частиц цилиндрическая.

2. Вычислить электрофоретическую скорость частиц глины, если ξ -потенциал частиц 48,8 мВ. Разность потенциалов между электродами равна 220В, расстояние между ними 44 см, вязкость — 10^{-3} Па·с, диэлектрическая проницаемость 81. Форма частиц сферическая.

3. Вычислить градиент потенциала, если ξ -потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равен 52,5мВ, электрофоретическая скорость частиц $3,74 \cdot 10^{-4}$ См/с. вязкость среды $1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с, диэлектрическая проницаемость 81. Форма частицы цилиндрическая.

4. Вычислить ξ -потенциал частиц золя Al_2S_3 , если при измерении электрофоретической скорости, приложенная внешняя ЭДС равна 240 В, расстояние между электродами 30см, перемещение частиц за 10 мин. составляет 14,36 мм. Диэлектрическая проницаемость 81, вязкость $1,005 \cdot 10^{-5}$ Па·с, форма частиц цилиндрическая.

5. Рассчитайте эффективную толщину диффузионного ионного слоя частиц серноокислого бария, находящихся в водном растворе электролита NaCl с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Как изменится эта величина при концентрации NaCl $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

6. Определите потенциал течения, если через пленку продавливается 42,4% водный раствор этилового спирта при давлении $P=20 \cdot 10^{-3}$ Па. Удельная электрическая проводимость раствора $\chi = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, относительная диэлектрическая проницаемость 41,3, вязкость $0,9 \cdot 10^{-3}$ Па·с, электрокинетический потенциал $\xi=16 \cdot 10^{-3}$ В.

7. Определите необходимую величину внешнего электрокинетического поля при электрофорезе сферических частиц золя аммония в этилацетате, если $\xi=42$ мВ, диэлектрическая проницаемость равна 6, вязкость $0,43 \cdot 10^{-3}$ Па·с, скорость электрофореза равна $1,5 \cdot 10^{-5}$ м/с, коэффициент формы частиц $f=0,67$.

8. Рассчитайте толщину диффузионного ионного слоя λ на поверхности твердой пластинки, помещенной в водные растворы с содержанием индифферентного электролита KCl а) 10^{-5} ; б) 10^{-3} ; в) 10^{-1} моль/л., относительную диэлектрическую проницаемость растворов при 298К примите равной 78,5. Постройте график зависимости φ/φ_0 от расстояния, которое изменяется от λ до 5λ .

9. Рассчитайте толщину диффузионного ионного слоя λ , на поверхности пластинки при 300 К в водном растворе, 1л которого содержит 0,05г NaCl и 0,01г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (индифферентные электролиты). Относительная диэлектрическая проницаемость раствора равна 76,5. Во сколько раз изменится λ , если раствор разбавить чистой водой в 4 раза?

10. Рассчитайте толщину диффузионного ионного слоя λ , частиц дисперсной фазы при 293 К в водных растворах, содержащих $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л одного из следующих электролитов: NaCl, CaCl_2 ; MgSO_4 . Считая, что относительная диэлектрическая проницаемость растворов линейно изменяется от 87,8 до 69,7 при повышении температуры от 273 до 323К, постройте зависимость λ от Т для раствора NaCl.

11. Рассчитайте объемную плотность заряда на границе диффузионного слоя ρ_0 дисперсной фазы по следующим данным: $\varphi_0 = 0,03$ В, окружающей средой является водный раствор KCl с концентрацией $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, температура 293 К. Чему равна плотность поверхностного заряда, обусловленного диффузным слоем?

12. Рассчитайте емкость диффузионного слоя дисперсной фазы. Дисперсионной средой является водный раствор CaCl_2 концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 283К с относительной диэлектрической проницаемостью 83,8. Определите во сколько раз изменится емкость, если к раствору CaCl_2 добавить равный объем водного раствора NaCl такой же мольной концентрации?

13. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности кварца по данным, полученным при исследовании электроосмотического переноса жидкости через кварцевую мембрану: сила тока $2 \cdot 10^{-3}$ А, объемная скорость раствора KCl, переносимого через мембрану 0,02 мл/с, удельная электропроводность раствора $1,2 \cdot 10^{-2}$ См \cdot м⁻¹, вязкость $2 \cdot 10^{-2}$ Па \cdot с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

14. Постройте график зависимости электрокинетического потенциала поверхности дисперсной фазы (электрокорунд, α -Al₂O₃) от концентрации электролита C_{эл} (гексаметафосфат натрия) по экспериментальным данным электроосмоса:

C _{эл} , %	0,02	0,05	0,10	0,20
v · 10 ³ , мл/с	1,85	1,25	2,01	1,28
I · 10 ³ , А	1,70	1,70	2,15	3,30
$\chi_v \cdot 10^2$, См ³ м ⁻¹	2,40	3,91	6,10	10,20
$\chi_s \cdot 10^2$, См ³ м ⁻¹	7,76	6,42	0,49	0,20

χ_v , χ_s -соответственно удельная электропроводность дисперсионной среды и поверхностная проводимость.

Относительная диэлектрическая проницаемость растворов 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с. Определите знак заряда поверхности мембраны, если растворы под действием тока перемещаются к катоду.

15. Рассчитайте электрофоретическую скорость передвижения частиц золя трисульфида мышьяка по следующим данным: ξ -потенциал частиц - 42,3мВ, расстояние между электродами 0,4м, внешняя разность потенциала 149В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

16. Определить ξ -потенциал корундовой мембраны по результатам электроосмоса растворов KCl:

C _{KCl} , моль/л	0,01	0,02	0,10	0,50
χ_v , См ³ м ⁻¹	0,128	0,250	1,167	5,55
R, Ом	565	520	340	71,6
I · 10 ³ , А	10	26	30	50
v · 10 ³ , мл/с	0,780	0,628	0,730	0,185

R – сопротивление мембраны, заполненной соответствующий раствором KCl.

Относительная диэлектрическая проницаемость растворов 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, температура 293К.

17. Рассчитайте потенциал течения, возникающий при продавливании этилового спирта через мембрану из карбоната бария под давлением $9,81 \cdot 10^{-3}$ Па, если ξ -потенциал равен $54 \cdot 10^{-3}$ В, удельная электропроводность среды $1,1 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м⁻¹, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, относительная диэлектрическая проницаемость 25.

18. Постройте графическую зависимость ξ -потенциал на границе раздела стекло водный раствор электролитов Ca(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ и Th(NO₃)₃ от их концентрации:

C _{эл} , моль/л, ξ -потенциал, мВ	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Ca(NO ₃) ₂	-145	-120	-80	-33
Al(NO ₃) ₃	-115	-15	+55	+30
Th(NO ₃) ₃	-90	+45	+140	+83

Объясните влияние заряда катионов на изменение ξ -потенциала.

19. Рассчитайте электрокинетический потенциал по экспериментальным данным электрофореза золя гидроксид-кремния в растворах Cd(NO₃)₂:

C _{Cd(NO3)2} , ммоль/л	0	1	3,6	15,0
Электрофоретическая подвижность, $U_0 \cdot 10^9$, м ² /(с В)	25	19	11	6,5

Относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, дисперсная фаза перемещается к аноду. Постройте графическую зависимость ξ -потенциала от концентрации $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Объясните полученную зависимость.

20. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по данным электрофореза: внешняя Э.Д.С. 170 В, расстояние между электродами 0,45 м, смещение границы золя к катоду составило 12 мм за 30 мин. При температуре опыта, равной 298 К, вязкость дисперсионной (водной) среды $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с и относительная диэлектрическая проницаемость 78,2.

9. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Направленная механическая нагрузка вызывает перемещение частей дисперсионной системы. Возможны два случая: а) при постоянной нагрузке относительное перемещение точек системы прекратится; б) частицы перемещаются все время, пока система испытывает действие внешних сил (течение системы). В первом случае выявляют характер зависимости между внешними механическими силами и относительным перемещением частиц (деформацией). Во втором случае устанавливают зависимость скорости относительного перемещения частиц от внешних сил.

Вязкость. Закон вязкого течения Ньютона.

Ньютон предположил, что внутреннее трение при течении жидкости зависит от относительной скорости и перемещения её частиц. Закон вязкого течения жидкости, установленный Ньютоном постулируется так: сила внутреннего трения, проявляющаяся при перемещении одного слоя жидкости относительно другого, прямо пропорциональна градиенту относительной скорости этого перемещения и поверхности слоев.

$$F = \eta S \frac{dW}{dx}, \quad (9.1)$$

где F – сила, действующая на поверхность слоев в направлении, противоположном его движению (рис.9.1);

S – площадь;

W – относительная скорость движения слоев, находящихся на расстоянии x ;

η - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы жидкости, или вязкость.

Введем следующие понятия. Сила, приходящаяся на единицу площади слоев в направлении его движения, называется касательным (тангенциальным) напряжением или напряжением сдвига τ .

$$\tau = \frac{F}{S}. \quad (9.2)$$

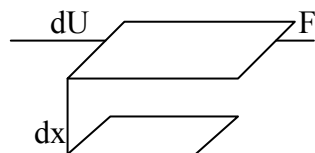


Рис. 9.1. К формулировке закона Ньютона

Величина $\frac{dW}{dX}$ называется скоростью деформации и обозначается j . Размерность напряжения сдвига – Па; скорость деформации – с^{-1} . С учетом этих понятий уравнение (9.1) примет вид:

$$\tau = \eta \cdot j. \quad (9.3)$$

Чтобы найти вязкость (размерность Па·с) необходимо решить уравнение (9.1) или (9.3) применительно к условиям течения жидкости.

Уравнения течения вязкой жидкости в капиллярах и между соосными цилиндрами

Если жидкость протекает через узкую капиллярную трубку длиной ℓ и радиусом R под действием перепада давлений по обеим сторонам трубки ΔP , то её объем, проходящий через сечение трубки за единицу времени, равен

$$V = \frac{\pi R^4 \cdot \Delta P}{8\eta \ell}. \quad (9.4)$$

Это уравнение называется уравнением Хагена-Пуазейля и применимо только при параллельном движении слоев в трубе.

В условиях турбулентного движения это уравнение не может быть использовано.

В дисперсных системах турбулентное течение возникает при более низких скоростях, чем при движении чистых жидкостей, чему способствует вращение частиц дисперсной фазы. О. Рейнольдс, исследуя течение жидкостей, показал, что ламинарный поток, сменяется турбулентным, если безразмерный комплекс Re превышает 2320.

Комплекс Re определяется по формуле:

$$Re = \frac{\omega D d}{\eta}, \quad (9.5)$$

где ω - скорость движения жидкости;

D – диаметр трубки;

d – плотность жидкости;

η - коэффициент вязкости или вязкость.

Практический интерес представляет щелевое течение жидкости между двумя параллельными пластинами. Такое течение встречается при работе гемодиализаторов, оксигенаторов и других устройств воздействия на кровь вне артериальной системы организма. Уравнение расхода жидкости имеет вид:

$$V = \frac{a^3 v \cdot \Delta P}{12\eta \ell}, \quad (9.6)$$

где a – глубина прямоугольной щели;

ℓ - длина прямоугольной щели;

v – ширина прямоугольной щели.

Вискозиметрия. Измерение вязкости является наиболее распространенным методом коллоидной химии.

В вискозиметрах истечения вязкость оценивается по объему жидкости, протекающей за определенное время через капилляр. В вискозиметре Оствальда вязкость оценивается по времени истечения жидкости из верхнего резервуара под действием собственного веса. В вискозиметре Уббелодде истечение жидкости вызывается прилагаемой разностью давлений извне.

Вискозиметр Геплера используется для более точных измерений вязкости; в нем измеряется скорость скатывания шарика в наклонной трубке определенного диаметра. Течение вязких жидкостей в вискозиметрах сопровождается выделением теплоты. Установлено, что течение дисперсных систем, содержащих твердые сферические частицы, сопровождается вращением последних с угловой скоростью, равной половине градиента скорости. Чем больше объем, занимаемой дисперсной фазы, тем выше должна быть вязкость системы. Количественно зависимость между вязкостью системы η и относительным объемным содержанием φ твердой дисперсной фазы была установлена А. Эйнштейном, который вывел следующее уравнение:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi). \quad (9.7)$$

Уравнение Эйнштейна показывает, что между объемной концентрацией вещества в растворе и удельной вязкостью раствора существует линейная зависимость. В области определенных концентраций она нарушается, и вязкость коллоидной системы начинает быстро возрастать.

Приведенная вязкость $\eta_{уд/c}$ зависит от концентрации раствора. Хиггинс предложил следующее уравнение:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 C, \quad (9.8)$$

где $[\eta]$ - характеристическая или постоянная вязкость определяет гидродинамическое сопротивление макромолекул потоку жидкости в предельно разбавленных растворах, когда полимерные молекулы находятся на больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют. Значения характеристической вязкости находят путем экстраполяции величины $\eta_{уд/c}$ к нулевой концентрации раствора.

Постоянная k' характеризует взаимодействие макромолекул с растворителем. Значение вискозиметрической константы Хаггинса позволяет оценить степень сродства между полимером и растворителем. Соотношение (9.8) является уравнением прямой, тангенс угла наклона, которой определяется k' .

(9.9)

Вязкость $[\eta]$ при данной температуре не зависит от концентрации и является характеристикой системы.

Уравнение Марка-Хаувинка

$$[\eta] = KM^a \quad (9.10)$$

связывает характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера. Это уравнение справедливо для разбавленных растворов; a – константа уравнения, характеризующая гибкость полимерных цепей в растворе; K – константа уравнения.

9.1. Контрольные вопросы

1. Какие свойства системы называются реологическими?
2. Какое течение называется вязким?
3. Какому уравнению подчиняется течение жидкости в капилляре вискозиметра при ламинарном режиме течения?
4. Каким уравнением описывается течение нормально-вязких жидкостей?
5. Каковы причины отступления от закона Ньютона и уравнения Пуазейля в условиях:
 - а) турбулентности потока;
 - б) тиксотропного разрушения структур, имеющих в жидкости.
6. Напишите уравнение Бингама для пластического течения.
7. Что такое предельное напряжение сдвига по Бингаму?
8. Зависит ли вязкость текущей жидкости от приложенного к ней напряжения?
9. Начертите кривые вязкость-напряжение для нормально-вязкой и структурированной систем.
10. Напишите уравнение Эйнштейна для выражения вязкости. Укажите границы его применимости.
11. Что такое относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкости?
12. Как определить молекулярную массу ВМС по вязкости?
13. Как вязкость дисперсной системы зависит от концентрации дисперсной фазы.
14. В чем отличие вязкости свободно дисперсных систем?
15. Как влияют форма частиц и заряд на вязкость дисперсной системы?

9.2. Примеры решения задач

1. Определить вязкость глицерина, если он из вискозиметра вытекает через капилляр. Радиус капилляра $r = 1 \cdot 10^{-3}$ м, длина капилляра $\ell = 6 \cdot 10^{-2}$ м. Скорость течения $14 \cdot 10^{-10}$ м²/с под давлением $P = 200$ Па.

Решение: Согласно уравнения Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi r^4 P}{8 \ell v},$$

где v – скорость течения

$$\eta = \frac{3,14 \cdot (1 \cdot 10^{-3})^4 \cdot 200}{8 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 14 \cdot 10^{-10}} = 0,935 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

2. Рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрии: характеристическая вязкость $[\eta] = 0,15$. Константа уравнения Марка-Хаувинка составляет: $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$; $a = 0,74$.

Решение: Уравнение Марка-Хаувинка $[\eta] = KM^a$ логарифмируем, откуда:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{a}$$

$$\lg M = \frac{\lg 0,15 - \lg 4,53 \cdot 10^{-5}}{0,74} = 4,75$$

$$M = 56200$$

3. Рассчитайте толщину гидратных оболочек частиц золя диоксида кремния, если экспериментальными методами было установлено, что вязкость 15%-го золя составит $1,3 \cdot 10^3$ Па·с, а диаметр частиц равен 16 нм. Плотности частиц дисперсионной среды соответственно 2,7 и 1 г/см³. Вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^3$ Па·с, коэффициент формы частиц $\alpha = 2,5$.

Решение: $\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi_2)$; $\varphi_2 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0\alpha}$

$$\varphi_2 = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5} = 0,12$$

$$\varphi = \frac{c/\rho}{c/\rho + c_{\text{ок}}/\rho_0} = \frac{15/2,7}{15/2,7 + (100 - 15)/1} = 0,06$$

$$\delta = r \left[\left(\frac{\varphi_2}{\varphi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] = \frac{16 \cdot 10^{-9}}{2} \cdot \left[\left(\frac{0,12}{0,06} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

4. При измерении вязкости раствора 1-4-цис-полиизопрена в толуоле получены с помощью капиллярного вискозиметра данные:

С, г/л	0	1,41	1,91	2,59	3,24	3,89
Время истечения раствора τ , с	171,5	216,1	234	257,3	282,6	308,1

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов. Постройте график зависимости $\eta_{\text{уд}}/\text{с} = f(c)$ и определите характеристическую вязкость раствора $[\eta]$ и вискозиметрическую константу Хаггинса K' .

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

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0.$$

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

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

Согласно уравнению Пуазейля можем записать:

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

где ρ и ρ_0 – соответственно плотность раствора и растворителя;

τ и τ_0 – время истечения раствора и растворителя.

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

c :

$$\eta_{пр} = \eta_{уд} / c.$$

Рассчитаем $\eta_{отн}$, $\eta_{уд}$ и $\eta_{пр}$:

c , г/л	1,41	1,94	2,59	3,24	3,89
$\eta_{отн}$	1,26	1,364	1,5	1,648	1,8
$\eta_{уд}$	0,26	0,364	0,5	0,648	0,8
$\eta_{уд}/c = \eta_{пр}$,184	0,188	0,193	0,2	0,226

Строим график в координатах $\eta_{уд}/c - c$.

Экстраполируем:

$$[\eta] = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}\right) = 0,173.$$

$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$ – уравнение Хаггинса (при малых концентрациях).

$$\operatorname{tg} \alpha = k'[\eta]^2 = 0,008 \Rightarrow k' = \frac{0,008}{(0,173)^2} = 0,267$$

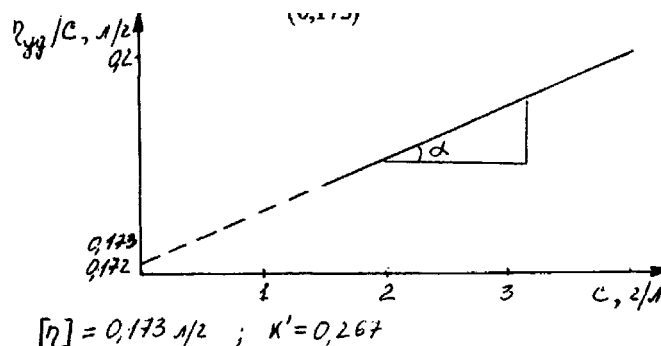


Рис.9.2. К определению характеристической константы и вискозиметрической константы Хаггинса раствора 1-4-диполиизопрена

5. При измерении вязкости растворов полистирола получены следующие данные:

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

Рассчитайте значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов полимеров и постройте график зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$ и вискозиметрическую константу Хаггинса K' .

Решение: $\eta_{отн} = \eta / \eta_0$

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1 \quad \text{согласно уравнению Пуазейля можно записать:} \quad \eta_{отн} = \frac{\rho\tau}{\rho_0\tau_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0} \quad \text{и}$$

$$\eta_{уд} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$$

$$\eta_{пр} = \eta_{уд} / c$$

Результаты расчета:

c, г/л	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$\eta_{\text{отн}}$	1,18	1,231	1,276	1,33	1,382
$\eta_{\text{уд}}$	0,18	0,231	0,276	0,33	0,382
$\eta_{\text{уд}}/c = \eta_{\text{пр}}$	0,106	0,109	0,110	0,112	0,112

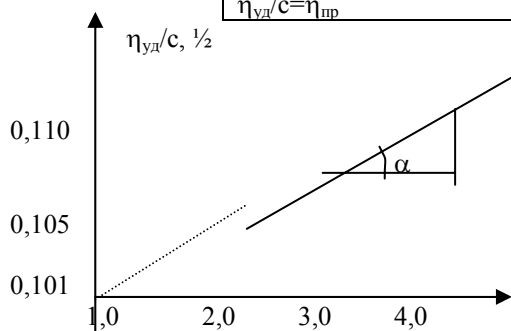


Рис.9.3. К определению характеристической вязкости и вискозиметрической константы Хаггинса

$$\operatorname{tg} \alpha = k'[\eta^2] = 0,00286 \Rightarrow k' = \frac{0,00286}{(0,101)^2} = 0,28 \cdot$$

$$[\eta] = 0,101 \text{ л/г.}$$

9.3. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите скорость истечения вязкой жидкости из вискозиметра через капилляр, длина которого $\ell = 0,05 \text{ м}$, радиус $r = 25 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, под давлением $p = 980 \text{ Па}$. Вязкость жидкости $\eta = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

2. Какова вязкость глицерина, если из капилляра длиной $6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ и радиусом сечения $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ глицерин вытекает со скоростью $14 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ под давлением 200 Па .

3. Используя уравнение Эйнштейна, определите вязкость золя AgCl , если концентрация дисперсной фазы составляет: а) 10% (масс.), б) 10% (об.). Частицы золя имеют сферическую форму. Плотность AgCl равна $5,56 \text{ г/см}^3$. Дисперсионная среда имеет вязкость $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ и плотность 1 г/см^3 .

4. Рассчитайте толщину гидратных оболочек частиц золя диоксида кремния, если экспериментальными методами установлено, что вязкость 15%-ного (масс.) золя составляет $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а диаметр частиц равен 16 нм . Плотности частиц дисперсной фазы золя и дисперсионной среды соответственно $2,7$ и 1 г/см^3 . Вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. коэффициент формы частиц $\alpha = 2,5$.

5. Определите вязкость машинного масла, если через капилляр длиной 6 см и диаметром 1 мм оно протекает со скоростью $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{с}$ под давлением в 100 Па .

6. При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

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

Рассчитайте значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов полимеров и постройте график зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$ и вискозиметрическую константу Хаггинса K' .

7. При измерении вязкости растворов 1,4 *цис*-полиизопрена в толуоле получены с помощью капиллярного вискозиметра следующие данные:

c, г/л	0	1,41	1,94	2,59	3,24	3,89
Время истечения раствора τ , с	171,5	216,1	234,0	257,3	282,6	308,1

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов. Постройте график зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ и определите характеристическую вязкость $[\eta]$ и вискозиметрическую константу Хаггинса K' .

8. Вычислите молекулярную массу мальтозы, её плотность $\rho = 1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость раствора $\eta = 0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$, коэффициент диффузии $D = 0,373 \text{ см}^2/\text{сут}$.

9. Вычислите молекулярную массу вискозы, если при $t = 18^\circ\text{C}$, коэффициент диффузии её $D = 0,0695 \text{ см}^2/\text{сут}$, плотность $\rho = 2,39 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость раствора $\eta = 0,00115 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

10. Какова молекулярная масса натурального каучука, если при его растворении в бензоле характеристическая вязкость $[\eta]$ оказалось равной $0,126 \text{ м}^3/\text{кг}$, константы уравнения Марка-Хаувинка $K = 5 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,67$?

11. Рассчитайте молекулярную массу поливинолового спирта по данным вискозиметрического метода: характеристическая вязкость $[\eta] = 0,15 \text{ м}^3/\text{кг}$, константы уравнения Марка-Хаувинка $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,74$.

12. Определите молекулярную массу поливинилацетата в хлороформе, используя следующие данные: $[\eta] = 0,340 \text{ м}^3/\text{кг}$, константы уравнения $K = 6,5 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,71$.

13. Раствор 1 г белка гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление $36,5 \text{ Па}$ при 25°C . Определите молекулярную массу и массу частицы гемоглобина. При расчете условно принять, что все осмотическое давление обусловлено только частицами белка.

14. Рассчитайте молекулярную массу этилцеллюлозы в анилине, используя экспериментальные данные вискозиметрического метода (константа: $K = 6,9 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,72$):

Концентрация раствора C , кг/м^3	1,0	1,75	2,5	3,25	4,0
Удельная вязкость раствора $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	0,24	0,525	0,875	1,35	1,84

15. Рассчитайте молекулярную массу поливинилацетата в ацетоне, пользуясь данными вискозиметрического метода (константа уравнения Марка-Хаувинка $K = 4,2 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,68$):

Концентрация раствора C , кг/м^3	1,0	3,0	5,0	7,0
Удельная вязкость раствора $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	0,14	0,465	0,84	1,3

16. Определите молекулярную массу этилцеллюлозы в толуоле, используя данные вискозиметрического метода (константы: $K = 11,8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,666$):

Концентрация полимера в растворе C , кг/м^3	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Приведенная вязкость $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	0,163	0,192	0,210	0,240	0,263

17. Определите молекулярную массу поликапроамида в *m*-крезоле, используя экспериментальные данные метода ультрацентрифугирования (константа: $K = 8,7 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,45$):

Концентрация раствора C , кг/м^3	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
Константа седиментации S_0 , с	0,670	0,556	0,476	0,446	0,409	0,333

18. Рассчитайте молекулярную массу полиамида в метаноле, пользуясь экспериментальными данными метода ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора $S_0 = 1,95 \text{ с}$ (константа: $K = 1,86 \cdot 10^{-2}$, $b = 0,47$).

19. Рассчитайте молекулярную массу поликапроамида в гексафторизопропанол, пользуясь экспериментальными данными метода ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора $S_0 = 0,91 \text{ с}$ (константа: $K = 8,7 \cdot 10^{-3}$, $b = 0,45$).

20. Определите молекулярную массу полиамида в *m*-крезоле, используя экспериментальные данные метода ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора $S_0 = 1,77 \text{ с}$ (константа: $K = 8,7 \cdot 10^{-3}$, $b = 0,45$).

21. Определите молекулярную массу полиамида в *m*-креазоле, используя экспериментальные данные метода ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора $S_0=1,75$ с (константа: $K = 8,76 \cdot 10^{-3}$, $b = 0,459$).

22. Определите молекулярную массу гемиилцеллюлозы в толуоле, используя данные вискозиметрического метода (константа: $K = 11,72 \cdot 10^{-5}$, $\alpha=0,659$):

Концентрация полимера в растворе C , кг/м ³	2,1	4,09	6,11	7,9	10,0
Приведенная вязкость $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	0,163	0,192	0,210	0,240	0,263

23. Рассчитайте молекулярную массу полиамида в метаноле, пользуясь экспериментальными данными метода ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора $S_0 = 1,94$ с (константа: $K = 1,87 \cdot 10^{-2}$, $b = 0,46$).

24. Определите молекулярную массу поликапронамида в *m* - крезоле, используя экспериментальные данные метода ультрацентрифугирования (константа: $K = 8,7 \cdot 10^{-5}$, $\alpha=0,45$):

Концентрация раствора C , кг/м ³	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
Константа седиментации S_0 , с	0,67	0,56	0,46	0,44	0,41	0,33

25. Рассчитайте молекулярную массу поликапронамида в гексафторизопропаноле, пользуясь экспериментальными данными метода ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора $S_0 = 0,9$ с (константа: $K = 8,5 \cdot 10^{-3}$, $b = 0,46$).

10.ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Оптические методы используются для изучения систем, содержащих множество частиц, и для наблюдения за отдельными частицами. В коллоидной химии применяются те методы, с помощью которых можно проводить дисперсионный анализ, т.е. определять размер и форму частиц, удельную поверхность, концентрацию дисперсной фазы. Широко используемыми и информативными методами являются световая и электронная микроскопия. Нижний предел световой микроскопии составляет до 100 нм, электронной микроскопии - до 2-5 нм. При этом следует иметь в виду, что электронная микроскопия не может быть использована для наблюдения в жидких средах. Подобный недостаток отсутствует у оптических методов, основанных на светорассеянии (опалесценции), причем указанные методы не уступают электронной микроскопии по чувствительности.

Светорассеяние принадлежит к дифракционным явлениям, обусловленным неоднородностями, размеры которых меньше длины волны проходящего света. При рассеянии света энергия падающего луча не переходит в тепловую энергию, а снова испускается частицами в разных направлениях. Рассеянный свет можно наблюдать сбоку на темном фоне. Видимый сбоку луч получил название конуса Тиндаля.

Теорию светорассеяния света разработал Релей (1871-1899). В её основе лежит уравнение для интенсивности света J_p , рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическим диэлектрическими частицами, значительно меньшими длины волны падающего света.

$$J_p = J_0 \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4 R^2} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \nu \cdot \nu^2 (1 + \cos^2 \theta), \quad 10.1$$

где J_0 -интенсивность падающего света;

λ - длина волны падающего света;

R - расстояние частицы от источника света;

ν - концентрация частиц в единице объема системы;

v - объем системы;

θ - угол между направлениями распространения пучка рассеянного света и пучка падающего света;

n_1, n_0 - показатели преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Предполагается, что под действием электрического поля световой волны в частицах диэлектриков возникают индуцированные диполи, становящиеся новыми источниками излучения. Интенсивность света J_p , рассеиваемого частицей определяется по формуле:

$$S_i = \frac{9\pi^2(1 + \cos\theta)}{2R^2\lambda^4} v^2 J_0 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right) \quad 10.2$$

Если в единице объема содержится N_i частиц, находящихся на достаточном удалении друг от друга, чтобы можно было пренебречь взаимодействием их электрических полей, то интенсивность света, рассеиваемого этим единичным объемом дисперсной системы, равна

$$J_{N_i} = N_i \cdot J_i. \quad 10.3$$

При изучении оптических свойств неоднородных систем используется величина τ , называемая мутностью, и определяемая равенством:

$$\tau = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot F \cdot N_1 \cdot V^2, \quad 10.4$$

где F - функция показателей преломления и определяется соотношением: $\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$.

Используя уравнения 10.2- 10.4 запишем

$$R_{N_i} = \tau J_0. \quad 10.5$$

Из уравнения Релля 10.1 и уравнения 10.4 можно сделать следующие выводы. Рассеяние света тем значительнее, чем крупнее частицы, при этом следует иметь в виду, что размеры частицы не превышают $2/3$ длины волны. На интенсивность светорассеяния огромное влияние оказывает его длина волны и, как следует из уравнений 10.1 и 10.4, преимущественно рассеивается коротковолновое излучение. Поэтому при освещении белым светом, который можно рассматривать как смесь лучей различной длины волны, рассеянный свет богаче коротковолновым излучением, а прошедший - длинноволновым. Интенсивность рассеянного света находится в прямой зависимости от разности показателей преломления дисперсной фазы и среды. При равенстве показателей преломления системы практически не рассеивают свет.

Рассеяние света наиболее заметно в дисперсных системах, однако, и гомогенные системы рассеивают свет. Рассеяние света в газах, жидкостях и кристаллах, тщательно очищенных от различных включений, объясняется тепловым движением атомов и молекул, нарушающих их оптическую плотность. В результате такого движения концентрация атомов и молекул в отдельных частях системы превысит среднее значение, в других окажется ниже среднего. Теорию флуктуаций (отклонение от среднего в результате теплового движения) разработал М.Смолуховский. Основываясь на представлениях Смолуховского, Эйнштейн разработал теорию рассеяния света гомогенными системами (1910г.). Дебай (1944г.) показал, что рассеяние света растворами высокомолекулярных соединений (ВМС) может быть использовано для определения их молекулярных весов.

Особенностью рассеянного света является его поляризация, причем максимум степени поляризации наблюдается в направлении, перпендикулярном падающему лучу.

Степень поляризации света, рассеянного в различных направлениях, зависит от формы частиц: для сферических частиц излучение, наблюдаемое перпендикулярно падающему лучу, поляризовано полностью, а для частиц, которые можно представить в виде очень тонких стержней, ориентированных перпендикулярно потоку света - на 70%.

Изучение рассеяния света крупными частицами, сравнимыми по размеру с длиной волны, показывает, что зависимость интенсивности рассеянного света от размеров частиц и

направления довольно сложен. На рис. 10.1 показана интенсивность рассеянного света в зависимости от угла наблюдения. Векторные диаграммы такого типа называются индикатрисами рассеяния. Диаграмма рассеяния в случае применимости теории Релея имеет симметричный вид, а для больших частиц их форма более сложна. Теория рассеяния света крупными сферическими частицами была разработана Г.Ми (1908г.).

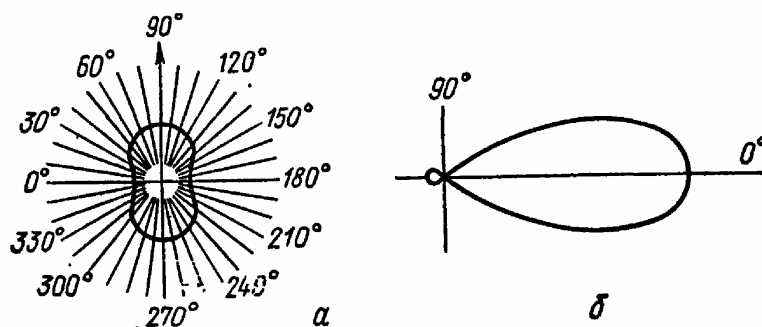


Рис. 10.1. Индикатрисы рассеяния света:
 а - малыми частицами (в случае применимости теории Релея);
 б - крупными частицами

Явления, связанные с рассеянием света, широко используется для установления формы и размеров частиц. Аналитический метод определения концентрации частиц, основанный на измерении интенсивности рассеянного света, называется нефелометрией. Схема нефелометрии представлена на рис. 10.2. В одну из его кювет наливают эталонный раствор, в другую - испытуемый. Интенсивность света, рассеиваемого суспензиями или золями в обеих кюветах, можно уровнять, подобрав соответствующую высоту h кюветы с испытуемым раствором. Отношение высот двух кювет обратно пропорционально отношению концентраций содержащихся в них частиц дисперсной фазы.

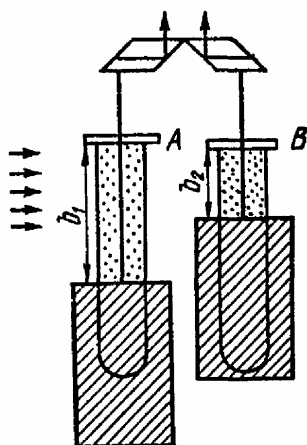


Рис. 10.2. Схема нефелометра:
 А-пробирка с эталонной системой;
 В- пробирка с испытуемой системой.

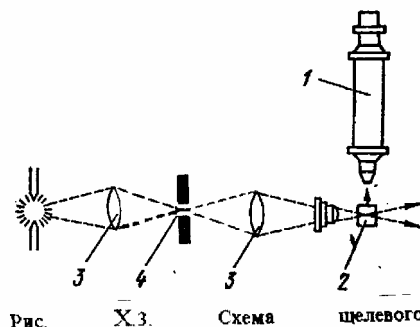


Рис.10.3.Схема щелевого ультрамикроскопа: 1 - микроскоп; 2 - камера с золем; 3 - линзы; 4 - щель

Нефелометрия - метод исследования, при котором измеряют интенсивность рассеянного света, падающего на кювету с дисперсной системой. Обычно объемная концентрация дисперсной фазы известна или легко определяется, поэтому соотношение 10.1 при данной длине волны можно записать, если $\theta = \text{const}$, в виде:

$$J_p = J_0 K v v^2 = J_0 K c v, \quad 10.6$$

где K - константа;

$c = \nu \nu$ - объемная концентрация дисперсной фазы.

Из уравнения X.5 следует, что, зная концентрацию или размер частиц в стандартной системе, можно рассчитать соответственно размер частиц или их концентрацию в исследуемой дисперсной системе.

Весовую концентрацию золя или его дисперсность определяют следующим образом. Кюветы с золями освещают равномерно падающим светом и меняя высоту освещенной части зольей h_1 и h_2 , добиваются равенства интенсивности света, рассеянного обоими золями. При этом должно соблюдаться равенство:

$$J_0 \cdot K \cdot V_1 \cdot c \cdot n_1 = J_0 \cdot K \cdot V_2 \cdot c \cdot h_2. \quad 10.7$$

При одинаковой концентрации золя размер частиц исследуемого золя рассчитывают по формуле:

$$r_1 = r_2 \sqrt[3]{\frac{n_2}{n_1}}. \quad 10.8$$

При одинаковом размере частиц зольей концентрацию исследуемого золя рассчитывают по формуле:

$$c_1 = c_2 \cdot \frac{h_2}{h_1}. \quad 10.9$$

В некоторых случаях предпочитают сравнивать интенсивность не рассеянного света, а интенсивности световых потоков, проходящих через рассеивающую среду. Этот метод анализа называется турбидиметрией.

Таким образом турбидиметрия основана на измерении интенсивности проходящего света через дисперсную систему света. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, и поэтому можно принять, что закономерности рассеяния света, подчиняются уравнению Бугера-Ламберта-Беера:

$$\ln \frac{J_0}{J_n} = 2,3D = \tau \ell, \quad 10.10$$

где J_0 - интенсивность света, прошедшего через систему;

$D = \lg J_0 / J_n$ - оптическая плотность;

τ - мутность системы;

ℓ - толщина слоя системы.

Мутность $\tau = \frac{J_n}{J_0}$ и оптическая плотность D в соответствии с уравнением 10.1 пропорциональны концентрации и квадрату объема частиц.

Это позволяет определять размеры частиц и их концентрации по оптической плотности системы методов сравнения со стандартными системами с помощью фотоколориметра.

Интенсивность света, рассеянного единицей объема разбавленной системы со сферическими частицами, не проводящими электрический ток частицами, размер которых мал по сравнению с длиной волны падающего света равна:

$$J_p = \frac{24\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \nu \nu_1 J_0, \quad 10.11$$

где ν - число частиц в 1 м^3 золя;

ν_1 - объем отдельной частицы, м^3 .

В уравнение X.11 можно ввести весовую концентрацию дисперсной фазы c , для этого произведение $\nu \cdot \nu_1$ умножают на плотность вещества $c = \nu \cdot \nu_1 \cdot \rho$, кг/м^3 . Отсюда,

$$\nu \cdot \nu_1 = \frac{c}{\rho},$$

где ν_0 - объем одной частицы и равен $\nu_0 = 4/3 \pi r^3$.

Все постоянные уравнения 10.11, включая ρ , объединяем в константу K и тогда уравнение 10.11 принимает вид:

$$\frac{J_p}{J_0} = K \frac{cr^3}{\lambda^4}, \quad 10.11a$$

где отношение интенсивности рассеянного света к интенсивности падающего света есть мутность $\tau = \frac{J_n}{J_0}$.

Коллоидные частицы не наблюдаются с помощью обычного оптического микроскопа. В 1903г Р. Зигмонди и Г. Зиденгонф предложили оптический метод изучения систем, содержащих частицы коллоидных размеров - ультрамикроскопия. По этому методу наблюдается свет, рассеянный одиночными частицами. Схема целевого микроскопа показана на рис. 10.3. Свет от дуговой волны фокусируется линзами в системе, частицы которой рассеивают свет, чтобы выделить небольшое поле зрения под микроскопом используется раздвижная щель, позволяющая вводить в изучаемый объект пучок света, высотой в несколько миллиметров. Ультрамикроскопия отличается от обычной микроскопии тем, что объект (дисперсная система) освещается сбоку, а наблюдают рассеянный свет. Вследствие этого частицы кажутся святыми точками на темном фоне, разрешающая способность микроскопа резко возрастает, что позволяет наблюдать частицы с диаметром 2-3 нм.

Метод ультрамикроскопии дает возможность определить средние размеры частиц в поле. Для этого сосчитывают число частиц n в рассматриваемом объеме V . Если общий объем системы V , а масса дисперсной фазы m , то средний объем частицы равен:

$$\gamma = \frac{mV}{\rho nV}, \quad 10.12$$

где ρ - плотность дисперсной фазы.

Ультрамикроскопия в некоторой системе позволяет судить о форме частиц, т.к. интенсивность света, рассеиваемого сферическими частицами не изменяется со временем, а анизодиаметрические частицы вследствие вращательного броуновского движения мерцают.

Наиболее современным прибором, позволяющим определять действительные размеры коллоидных частиц, является электронный микроскоп, который позволяет получать снимки частиц зольей, высокодисперсных суспензий, эмульсий, бактерий, вирусов, изучить поверхность катализаторов, адсорбентов, структуру лакокрасочных и металлических покрытий. Увеличение в электронном микроскопе составляет 20-30 тысяч раз и фотографическим путем может быть доведено до 100-500 тысяч раз, а предел видимости 0,4 нм. Изучение веществ приходится вести в очень тонком слое в условиях вакуума для органических веществ от 10^{-6} до 10^{-5} м. Применение более толстых слоев ведет к поглощению энергии и нагреванию объекта. Явление светопоглощения средами описывается уравнением Ламберта-Бугера-Беера, которое может быть применено в определенных условиях и для зольей

$$J_n = J_0 \cdot e^{-\varepsilon c \ell}, \quad 10.13$$

где J_n - количество световой энергии, вышедшее после поглощения слоем окрашенной среды;

J_0 - количество световой энергии, падающей на слой окрашенной среды;

ε - константа светопоглощения;

c - концентрация вещества в слое;

ℓ - толщина поглощающего слоя.

Уравнение 10.13 справедливо для монохроматического светового потока, т.к. поглощающая способность среды зависит от длины волны падающего света. Выражение $\ln \frac{J_0}{J_n} = D$

- оптическая плотность системы, то уравнение Ламберта можно записать так:

$$D = \varepsilon c \ell. \quad 10.14$$

оно показывает, что оптическая плотность системы линейно возрастает с увеличением её концентрации и зависит от длины волны. Оптическая плотность характеризует ослабление света данной системы в целом, обусловленной как светопоглощением, так и светорассеянием. В случае “белых” зелей, частицы которых не окрашены, светопоглощение отсутствует, возможно определение размеров частиц турбидиметрическим методом и

$$D = \tau = K\lambda^{-n},$$

где τ - мутность, величина, характеризующая способность системы рассеивать свет;

n - показатель дисперсности, изменяется в пределах от 2 до 4 (при $n=4$ высокодисперсная система обладает Релеевским светорассеянием; при $n=2$ светорассеяние не подчиняется закону Релея). Результаты измерения τ рассчитывают так: по графику $\lg \tau - \lg \lambda$ находят показатель n как тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс; средний диаметр частиц определяют по n , используя экспериментальную кривую Геллера ($n=f(d)$) или расчетные таблицы).

Для изучения аэрозолей Б. Дерягин и Г. Власенко предложили поточный ультрамикроскоп. Воздух, содержащий аэрозольные частицы, проходит через камеру с постоянной объемной скоростью. Так как рассеяние света частицей зависит от её размеров, то с помощью оптического клина можно подбирать такую освещенность, при которой частицы до определенного размера наблюдаться не будут. Таким путем можно оценивать распределение частиц по размерам.

Для определения размера коллоидных частиц с помощью ультрамикроскопии через определенные промежутки времени подсчитывают число частиц n в определенном объеме V сильно разбавленного золя. Если $c \cdot V$ есть масса частиц n , видимых в объеме V , то масса одной частицы n_0 равна:

$$n_0 = \frac{cV}{n}.$$

Для сферической частицы средний радиус можно рассчитать по формуле:

$$r = \sqrt[3]{\frac{cV}{4\pi n_0 \rho}}, \quad 10.15$$

где ρ - плотность вещества;

c - концентрация золя.

Для кубической частицы среднюю длину ребра куба можно найти по формуле:

$$\ell = \sqrt[3]{\frac{cV}{n_0 \rho}}. \quad 10.16$$

10.1. Контрольные вопросы

1. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему?
2. Какие оптические методы определения дисперсности (концентрации) основаны на явлении светорассеяния?
3. Каковы преимущества и недостатки электронной микроскопии, применяемой для определения размеров частиц дисперсных систем?
4. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах? Какими параметрами количественно характеризуется рассеяние света в системе?
5. Напишите уравнение Реллея, дайте его анализ. Каковы границы применимости уравнения Релея?
6. Какие золи называются “белыми”? Какова связь между оптической плотностью и мутностью “белых” зелей?
7. Как влияют размеры частиц на зависимость оптической плотности от длины волны падающего света?
8. Как рассчитать размеры частиц по уравнению Геллера?
9. Чем различаются методы нефелометрии и турбидиметрии?

10. Какие диаграммы называются индикатрисами рассеяния?

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

12. В чем заключается явление светопоглощения? Напишите уравнение Бугера-Ламберта-Бера и проанализируйте его.

10.2. Примеры решения задач

1. Исходя из значений оптической плотности $D = 0,023$ и $D = 0,135$, полученных при измерениях с помощью фотоэлектрического колориметра для следующих значений длин волн: $\lambda_1 = 680 \cdot 10^{-9}$ м и $\lambda_2 = 420 \cdot 10^{-9}$ м, определите средний радиус частиц r_{cp} у бесцветного гидрозоля ластики.

Решение: Так как гидрозоль не окрашен, для нахождения радиуса частиц можно использовать уравнение Ламберта-Бугера-Бера в следующем виде:

$$D_\lambda = R\lambda^n.$$

Пользуясь двумя светофильтрами, имеем значения D_λ для двух волн, и находим их соотношение:

$$\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^n, \text{ т.е. } \frac{0,023}{0,135} = \left(\frac{420 \cdot 10^{-9}}{680 \cdot 10^{-9}}\right)^n.$$

Путем логарифмирования находим n .

$$n = \frac{\lg D_{\lambda_1} / D_{\lambda_2}}{\lg \lambda_2 / \lambda_1} = \frac{\lg 0,170}{\lg 0,6176} = 3,6722.$$

Затем строим колебровочную кривую Геллера ($n=f(d)$) по данным таблицы:

$n(\alpha)$	77,0	88,	95,0	106,7	110,0	119,0	132	139	143	158	167	189
$d, \text{ нм}$	3,92	3,64	3,54	3,39	3,23	3,04	2,82	2,72	2,66	2,45	2,36	2,14

Из графика методом экстраполяции находим d_{cp} , откуда $= \frac{d_{cp}}{2}$.

2. Поток света с длиной волны $\lambda = 528 \text{ нм}$, проходя через эмульсию CCl_4 в воде толщиной слоя $\ell = 5$ см, ослабляется в результате светорассеяния в два раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если её объемное содержание $c_v = 0,8\%$, показатель преломления CCl_4 $n_1 = 1,460$, воды $n_0 = 1,333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бера.

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

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

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

$$D = \lg \frac{I_0}{I_n} = \frac{\tau \ell}{2,3}.$$

По условию задачи $I_0/I_n = 2$. Тогда

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

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

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

3. В процессе переработки диффузного сока (промежуточного продукта производства сахара) размер частиц увеличивается. Как изменится интенсивность рассеянного света при увеличении размера частиц с 20 до 80 нм, если концентрация и плотность материала частиц, а также интенсивность падающего света остались постоянными?

Решение: Воспользуемся уравнениями, которые для двух высокодисперсных систем можно представить в следующем виде:

$$I_{p,1} = k_1 v_m \frac{(4/3)\pi r_1^3}{\rho} I_0; I_{p,2} = \frac{(4/3)\pi r_2^3}{\rho} I_0;$$

$$\frac{I_{p,2}}{I_{p,1}} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3 = \left(\frac{80}{20} \right)^3 = 64.$$

Таким образом, при увеличении размеров частиц с 20 до 80 нм интенсивность рассеянного света увеличится в 64 раза.

4. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света длиной волн $\lambda_1=430\text{ нм}$ и $\lambda_2=680\text{ нм}$?

Решение: Для двух длин волн интенсивность рассеянного света определится по формулам:

$$I_{p,1} = k_1 \frac{1}{\lambda_1^4} I_0; I_{p,2} = k_1 \frac{1}{\lambda_2^4} I_0; \frac{I_{p,2}}{I_{p,1}} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^4 = \left(\frac{680}{430} \right)^4 = 6,25.$$

При увеличении длины падающего света с 430 до 680 нм интенсивность рассеянного света снижается в 6,25 раза.

5. Определите экстинкцию куска хлеба толщиной 12 мм, если длина волны падающего света составляет 0,6 мкм. Коэффициент поглощения в этих условиях равен 270 м^{-1} .

Решение: Согласно формуле для выражения экстинкции (оптической плотности):

$$\mathcal{E} = \lg \left(\frac{I_0}{I_{np}} \right) = 0,43ka = 0,43 \cdot 270 \cdot 12 \cdot 10^{-3} = 1,39.$$

6. Определите коэффициент поглощения, если поток света после прохождения дисперсной системы, толщина которой составляет 3,1 см, ослабляется в 2,7 раза, (т.е. $I_0/I_{np}=2,7$).

Решение: Согласно уравнению $\mathcal{E} = \lg \left(\frac{I_0}{I_{np}} \right) = 0,43ka$

$$k = \frac{\lg I_0 / I_{np}}{0,43a} = \frac{\lg 2,7}{0,43 \cdot 3,1 \cdot 10^{-2}} = 32,36 \text{ м}^{-1}.$$

7. Раствор золя золота с концентрацией $5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$ исследован с помощью ультрамикроскопа. Число частиц в поле зрения площадью $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ и глубиной пучка света $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ равно $n = 6,5$. Предполагая, что частицы золота сферические, вычислите их средний радиус. Плотность золота $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение: Объем раствора в поле зрения микроскопа составляет $V=S \cdot h$. Численная концентрация ν золя золота составляет $\nu = n / V$. Объем одной частицы золя золота составляет:

$$V_2 = \frac{c}{\rho \cdot \nu} = \frac{c \cdot V}{\rho \cdot n}.$$

Радиус сферической частицы рассчитывается по формуле:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot c \cdot V}{4\pi \cdot n \cdot \rho}};$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 3.14 \cdot 6,5 \cdot 19,3 \cdot 10^3}} = 2,64 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

8. Вычислите среднее значение молярного коэффициента поглощения при прохождении света (длина волны 470нм) через слой коллоидного раствора гидроокиси железа различной концентрации С при разной толщине слоя ℓ . Данные опытов приведены ниже:

Концентрация С, %	0,10	0,05	0,04	0,02
Толщина слоя $\ell \cdot 10^{-3}$, м	2,5	2,5	5,0	5,0
% прошедшего света J	5,9	10,9	11,0	32,5

Решение: Для вычисления молярного коэффициента поглощения применим уравнение Бугера-Ламберта-Бера в логарифмической форме:

$$\lg \frac{I_0}{I_n} = \frac{\varepsilon \cdot c \cdot \ell}{2,3} \quad \text{или} \quad \varepsilon = \frac{2,3(\lg I_0 - \lg I)}{c \cdot \ell}.$$

Подставим численные значения для $c = 0,1\%$; $I_{\text{пр}} = 5,9\%$; $\ell = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

$$\varepsilon_1 = \frac{2,3(\lg 100 - \lg 5,9)}{0,1 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 11,3 \cdot 10^3.$$

Аналогично рассчитываем

$$\varepsilon_2 = 11,15 \cdot 10^3; \varepsilon_3 = 11,04 \cdot 10^3; \varepsilon_4 = 11,27 \cdot 10^3;$$

$$\varepsilon_{\text{ср}} = 11,19 \cdot 10^3.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. С помощью уравнения Рэлея рассчитайте во сколько раз интенсивность рассеянного света дисперсной системы больше при освещении светом с длиной волны λ_1 или длиной волны λ_2 . Интенсивности падающих монохроматических пучков света равны.

№ варианта	λ_1 , нм	λ_2 , нм
1	2	3
1	310	490
2	380	490
1	2	3
3	360	510
4	360	580
5	310	580
6	345	610
7	410	610
8	540	680
9	480	680
10	325	710
11	580	710
12	580	710
13	590	710

2. С помощью уравнения Рэлея сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными диаметрами частиц дисперсной фазы и одинаковой концентрацией. Показатель преломления воды равен 1.33

№ варианта	n_1	N_2
1	1.471	1.396
2	1.524	1.376
3	1.388	1.492
4	1.476	1.663
5	1.556	1.472

3 Рассчитайте радиус частиц полистирольного латекса по зависимости оптической плотности D от длины волны света λ :

λ , нм	D			
	I	II	III	IV
400	0,562	0,900	0,795	-
440	0,414	0,704	0,566	-
490	0,289	0,518	0,382	0,336
540	0,207	0,387	0,267	0,266
582	0,159	0,306	0,202	0,221
630	0,120	0,237	0,150	0,180

При расчете используйте уравнение Геллера.

4. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ подсчитано 87 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсной фазы 2 г/см^3 , форма частиц сферическая.

5. Радиус сферических частиц аэрозоля масляного тумана, определенный методом поточной ультрамикроскопии, равен 115 нм. Рассчитайте количество частиц тумана в объеме $1,5 \cdot 10^{11} \text{ м}^3$ при концентрации аэрозоля $21 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ и плотности $0,92 \text{ г/см}^3$.

6. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме $3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3$ подсчитано 55 частиц аэрозоля – дыма мартеновских печей. Частицы имеют кубическую форму с длиной ребра куба 92 нм, плотность $2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Определите концентрацию частиц аэрозоля.

7. С помощью нефелометра получены экспериментальные данные при одинаковой интенсивности рассеянного света потоков при высоте исследуемого золя h_1 и h_2 для стандартного золя с диаметром частиц $d_{\text{ср}}$. Рассчитайте радиус частиц исследуемого золя

№ варианта	h_1 ,	h_2 ,	$d_{\text{ср}}$, МКМ
1	2	3	4
1	1.4 мм	0.8мм	0.016 МКМ
2	4.4 мм	1.2см	12.4 А
3	0.39 мм	0.16 см	32.5 нм
1	2	3	4
4	16.7 мм	3.2мм	0.032 МКМ
5	0.074 см	2.54 мм	$29.8 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
6	48.5мм	12.6 мм	$19.4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
7	18.4мм	0.006см	0.091 МКМ

8. С помощью нефелометра стандартный золь иодида серебра концентрации 0,245% сравнивали с золем иодида серебра неизвестной концентрации. Получены следующие экспериментальные данные: $h_1 = 5,0$; $h_2 = 10,0$. Определите концентрацию исследуемого раствора золя иодида серебра.

9. По ультрамикроскопическим данным вычислите средний линейный размер коллоидных частиц серебра. Концентрация серебра и соответствующие им средние числа частиц ν , подсчитанные в объеме $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, приведены в таблице. Плотность серебра $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

№ варианта	$C \cdot 10^{15}$, кг/м ³	ν
1	0.8	16.3
2	0.564	15.8
3	0.25	6.7
4	0.0625	2.5

10. При ультрамикроскопическом исследовании золя в кювете площадью $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$ и глубине пучка $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ определено, что средняя длина ребра частиц составляет $2,34 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Концентрация золя $20 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$, плотность Fe_2O_3 равна $5,25 \text{ кг/м}^3$. Определите число частиц гидрозоля Fe_2O_3 .

11. По ультрамикроскопическим данным вычислите диаметр частиц аэрозоля дыма мартеновских печей. Концентрация аэрозоля и соответствующие им средние числа частиц ν , подсчитанные в объеме $2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$, приведены в таблице. Плотность дисперсной фазы 2 г/см^3 .

№ варианта	$C \cdot 10^{-4}, \text{ кг/м}^3$	ν
1	2,0	80
2	0,8	53
3	0,76	122
4	0,45	185

12. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме $3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3$ подсчитано 55 частиц аэрозоля - дыма мартеновских печей. Частицы имеют кубическую форму с длиной ребра куба 92 нм , плотность $2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Определите концентрацию частиц аэрозоля.

13. При прохождении лучей света с длиной волны $\lambda = 430 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Теореллом были получены нижеуказанные значения процента прохождения лучей J через слой золя мастики различной концентрации и толщины d . Вычислите среднее значение коэффициента поглощения E золя.

Концентрация $C, \%$	0,60	0,20	0,08	0,04	0,02	0,01
$d \cdot 10^3, \text{ м}$	2,5	2,5	20,0	20,0	20,0	30,0
$J, \%$	3,1	29,4	2,6	15,9	40,6	52,8

14. Лучи света с длиной волны $500 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ проходят через коллоидные растворы мастики различных концентраций C и толщины d . Процент лучей J , прошедших через золи, приведен из опытных данных Теорелла. Определите средний коэффициент поглощения E золя.

Концентрация $C, \%$	1,0	0,60	0,20	0,06	0,02	0,01
$d \cdot 10^3, \text{ м}$	2,5	2,5	2,5	20,0	20,0	30,0
$J, \%$	2,9	9,0	42,5	15,0	52,8	63,5

15. Вычислите среднее значение коэффициента поглощения E при прохождении лучей света (длина волны $600 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) через слой толщиной d золя мастики различной концентрации (указаны в таблице). Процент прошедших лучей J приведен из опытных данных Теорелла.

Концентрация $C, \%$	0,6	0,20	0,10	0,06	0,02	0,01
$d \cdot 10^3, \text{ м}$	2,5	2,5	5,0	20,0	20,0	30,0
$J, \%$	2,7	63,9	65,8	37,1	70,1	77,8

16. Определите процент прохождения лучей света через коллоидный раствор гидрата окиси железа. Концентрация золя и толщина слоя представлены в таблице. Коэффициент поглощения равен $K=8570$.

№ варианта	$C, \%$	$\ell \cdot 10^3, \text{ м}$
1	0,4	1,0
2	0,1	2,5
3	0,2	2,5
4	0,075	2,5
5	0,03	5,0
6	0,01	5,0

17. Свет с длиной волны 540 нм и начальной интенсивностью I_0 проходит через слой эмульсии тетралина в воде толщиной: а) 5 см ; б) 10 см ; в) 15 см ; г) 20 см . Рассчитайте долю

прошедшего света I_n/I_0 и постройте график зависимости её от радиуса частиц дисперсной фазы, изменяющегося в результате коалесценции от 10 до 50 нм. Содержание дисперсной фазы 0,05 % (масс.), показатель преломления тетралина и воды $n_1=1,540$, $n_0 = 1,333$.

18. Используя закономерности светорассеяния в соответствии с теорией Рэлея и ослабления светового потока в соответствии с законом Бугера-Ламберта -Бера, рассчитайте радиус частиц дивинилстирольного латекса по результатам измерения оптической плотности D в кювете длиной 5,01 см при длине волны света λ :

	I	II	III	IV
Концентрация латекса, г/л	0.2	0.5	0.4	0.8
λ , нм	400	440	490	540
D	0,347	0,402	0,552	0,203

Плотность и показатель преломления дисперсной фазы равны $0,945 \text{ г/см}^3$ и $1,653$, показатель преломления воды $1,333$.

Заключение

В настоящем учебном пособии изложены основные разделы коллоидной химии, приведены задачи, основанные на данных исследования реальных систем и окружающей среды.

Объем пособия не позволяет рассмотреть все вопросы, характеризующие взаимосвязи коллоидной химии и различных отраслей промышленности (пищевой, легкой, строительных материалов).

Коллоидная химия играет важную роль в современном научно-техническом прогрессе. Без коллоидно-химических процессов невозможны многие технологические операции в радиоэлектронной, металлургической, пищевой, легкой промышленности, производство строительных материалов, медицинских препаратов.

Изучение коллоидной химии – необходимое звено в подготовке квалифицированного специалиста во многих областях сферы деятельности современного человека.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{ж-г}}, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{ж-г}}, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{ж-г}}, \text{мДж/м}^2$
10	74,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

Таблица 2

Физико-химические свойства некоторых органических жидкостей

Вещество	Молекулярная масса	Плотность (20°C) г/см^3	Поверхностное натяжение, мДж/м^2 при температуре, $^\circ\text{C}$			
			20	30	40	50

1	2	3	4	5	6	7
Этанол	46,07	0,789	22,4	21,6	20,7	19,9
Пропанол-1	60,10	0,804	23,7	22,9	22,2	21,4
Пропанол-2	60,10	0,785	21,3	20,5	19,7	19,0
Бутанол-1	74,12	0,810	25,4	24,5	23,6	22,7
Пентанол-1	88,15	0,814	25,8	24,9	24,0	23,2
Пентанол-2	88,15	0,810	24,0	23,0	22,0	21,0
Гексанол-1	102,18	0,819	26,2	25,4	24,6	23,8
Гексан	86,18	0,659	18,4	17,4	16,3	15,3
Толуол	92,14	0,867	28,5	27,3	26,1	24,9
Хлороформ	119,38	1,498	27,3	26,0	24,7	23,4
		(15°C)				
Четыреххлористый углерод	153,82	1,595	27,0	25,8	24,6	23,4
Уксусная кислота	60,05	1,049	27,6	26,6	25,6	24,6
Хлорбензол	112,56	1,107	33,3	32,3	31,3	29,9
Нитробензол	123,11	1,203	43,9	42,7	41,5	40,2
Анилин	93,14	1,022	43,3	42,2	41,2	40,1
Ацетон	58,08	0,791	24,0	22,9	21,8	20,7

Таблица 3

Площадь, занимаемая молекулами ПАВ в предельно-насыщенном слое

ПАВ	Формула	$s_0 \cdot 10^{20}$, м ²
Лаурат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$	41
Маристат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$	34
Пальмитат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$	25
Стеарат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$	23
Олеат натрия	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CHC}_7\text{H}_{14}\text{COONa}$	28
<i>n</i> -Додецилбензолсульфонат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	33
Додецилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	33
Октилэтиламмоний хлорид	$\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_5)^+\text{NH}_2\text{Cl}^-$	34
Цетилпиридиний хлорид	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}^+\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$	46
Октанол-1	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	30
Октиловый эфир этиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	32
<i>n</i> - октилфениловый эфир октаэтиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	53
<i>n</i> - трет - октилфениловый эфир октаэтиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	58
<i>n</i> - трет - октилфениловый эфир декаэтиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$	74
<i>n</i> - трет - октилфениловый эфир гексадекаэтиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{16}\text{H}$	80

Список использованной литературы

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. перераб. и доп. -М.: Химия, 1976.-512 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. -М.: Химия, 1982.-400 с., ил.
3. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия: Учебник для вузов. - М.: Химия, 1995.- 336с.,ил.
4. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учебное пособие для хим.-технол. спец. вузов/ В. И. Баранова, Е. Е., Бибик , Н.М. Кожевникова, В.А. Малов; Под ред. В.И. Барановой.- М.: Высш. шк., 1989.- 288 с.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под. ред. проф. Ю.Г. Фролова и доц. А.С. Гродского. - М.: Химия, 1986.- 216 с.
6. Липатников В.Е., Казаков К.М. Физическая и коллоидная химия: Учебник. Изд. 3-е, перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1981.- 231с., ил.
7. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М.: Высшая шк., 1989.