Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»
Кафедра «Естественные и математические науки»

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

- -

Энгельс 2024г.

УДК 541. 18
ББК 24-я 73
Р 98

Р98 Автор-составитель: Рябухова Т.О. Коллоидная химия: Учебное пособие по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы», «Коллоидная химия» - Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2012 – 48 с.

Рецензенты: профессор кафедры ФОХ ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А. , д.х.н. И.Г.Остроумов; зав. кафедрой ТЭП ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А, профессор, д.т.н. Н.Д.Соловьева.

В работе представлены основные разделы коллоидной химии: дисперсные системы, поверхностные явления, адсорбционное равновесие, молекулярно-кинетические, оптические и электрокинетические свойства коллоидных систем.

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

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

УДК 541.18 (075.8)
ББК 24-я 73

Печатается по решению
редакционно-издательского совета ЭТИ (филиала) СГТУ
имени Гагарина Ю.А.

Брошюра издается в авторской редакции

Содержание

Общие методические указания……...4
Программа курса……..4
1. Дисперсные системы……..6
1.1 Классификация дисперсных систем…….....8
1.2. Методы получения дисперсных систем…….....11
1.3. Строение мицелл различных золей…….....13
1.4. Примеры решения задач……14
2. Поверхностные явления……16
2.1 Примеры решения задач……..21
3. Адсорбционное равновесие……..22
3.1. Примеры решения задач……...25
4. Молекулярно-кинетические свойства
дисперсных систем…….....26
4.1. Примеры решения задач……28
5. Электрокинетические свойства дисперсных систем……..29
5.1. Примеры решения задач……32
6. Структурно-механические свойства дисперсных систем……..33
6.1. Примеры решения задач……35
7. Оптические свойства и оптические методы исследования
дисперсных систем……...36
8. Отдельные представители коллоидных систем……..39
Контрольные задания……....41

Общие методические указания

Настоящее пособие предназначено для студентов вузов, изучающих курс коллоидной химии.

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 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.

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.

Студент выполняет одно контрольное задание, которое состоит из 6 задач. Номер задания выбирается по последней цифре зачетной книжки.

При выполнении задания должны быть даны пояснения к выбранному способу решения и указаны размерности величин. Графики должны быть представлены в масштабе и на миллиметровой бумаге.

Программа курса «Коллоидная химия»

Понятие о коллоидных системах. Основные особенности коллоидного состояния: гетерогенность, высокая дисперсность и большая удельная поверхность. Классификация дисперсных систем по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой, по механическим свойствам. Значение коллоидной химии в природе и народном хозяйстве.

Поверхностное натяжение. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для поверхностной энергии. Большой запас свободной поверхностной энергии у дисперсных систем и их принципиальная термодинамическая неравномерность. Методы определения поверхностного натяжения. Зависимость поверхностного натяжения от различных факторов.

Поверхность жидкость-газ и жидкость-жидкость. Поверхностное натяжение растворов. Поверхностная активность. Адсорбция поверхностно-активных веществ, уравнение Гиббса, вывод и анализ. Правило Траубе.

Условие растекания жидкостей. Когезия и адгезия. Смачивание, краевой угол, гидрофобность и гидрофильность поверхностей. Строение и свойства адсорбционных слоев. Газообразные и конденсированные монослои. Весы Ленгмюра. Ориентация дифильных молекул между фазами.

Адсорбция на границе раздела твердое тело–газ. Природа адсорбционных сил. Физическая и химическая адсорбция. Эмпирическое уравнение изотермы адсорбции. Теория мономолекулярной адсорбции. Вывод и анализ уравнения Лэнгмюра. Теория полимолекулярной адсорбции. Применение уравнения БЭТ для определения площади поверхности адсорбента.

Потенциальная теория адсорбции и теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) М.М.Дубинина. Характеристическая кривая. Уравнение адсорбции ТОЗМ.

Агрегативная и седиментационная (кинетическая) устойчивость дисперсных систем. Роль стабилизатора в процессе получения дисперсных систем.

Броуновское движение, его тепловая природа. Средний сдвиг. Флуктуации плотности в коллоидном растворе. Диффузия. Вывод уравнения Эйнштейна для коэффициента диффузии. Связь между средним сдвигом и коэффициентом диффузии. Седиментационно-диффузионное равновесие; уравнение Лапласа - Перрена. Седиментация. Основы седиментационного анализа. Ультрацентрифугирование.

Явления, наблюдающиеся при прохождении луча света через дисперсные системы. Светорассеяние и методы его наблюдения. Уравнение Рэлея, границы его применимости, его анализ. Светопоглощение коллоидными системами. Уравнение Ламберта-Бера. Оптическая плотность. Определение размера и форм коллоидных частиц оптическими методами.

Получение дисперсных систем методами физической и химической конденсации. Механизм и кинетика процесса конденсации. Примеры химической конденсации, формулы мицелл.

Коагуляция коллоидных систем. Явная и скрытая коагуляция. Правила коагуляции электролитами. Зависимость скорости начальной коагуляции от количества добавленного электролита. Медленная и быстрая коагуляция.

Электрокинетические явления в коллоидных системах (электрофорез, электроосмос). Потенциал поверхности частицы и электрокинетический потенциал. Адсорбционный потенциал по Штерну. Зависимость электрокинетического потенциала от природы противоионов и их концентрации. Практическое использование электрокинетических явлений в народном хозяйстве.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Основная

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы/Ю.Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.

2. Белик В.В. Физическая и коллоидная химия/В.В.Белик, К.И. Киенская – М.: Академия, 2008. – 288 с.

3. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия/П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.− М.: Высшая школа, 2007.- 321 с.

Дополнительная

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии/С.С Воюцкий. - 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1976.-512 с.

2. Зимон А. Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия: Учебник для вузов/А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. - М.: Химия, 1995.- 336 с.

3. 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.

4. Цыренова С.Б., Чебунина Е.И., Балдынова Ф.П. Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии: Учебное пособие/С.Б. Цыренова, Е.И. Чебунина, Ф.П. Балдынова. - Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2000. - 210 с.

1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Чтобы ясно представить себе, чем занимается наука коллоидная химия и что представляют объекты ее исследований, студент должен уяснить понятие «коллоидная система», являющееся аналогом понятия «дисперсная система».

Современная коллоидная химия – это наука о свойствах гетерогенных высокодисперсных систем и о протекающих в них процессах.

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

Мельчайшие частицы дисперсной системы – не молекулы, а гораздо более крупные образования – мицеллы (агрегаты из многих молекул). Эти частицы могут быть капельками жидкости, распределенными в объеме другой жидкости, или маленькими кристаллами вещества, раздробленными в газе, жидкости, твердом теле, или пузырьками газа, находящимися в объеме жидкости и обра-

зующими с ней поверхность раздела фаз. Любая поверхность раздела фаз обладает свободной поверхностной энергией, так как межмолекулярные силы сцепления в пограничных слоях неодинаковы.

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.

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 1.1. Здесь показано образование дисперсий при уменьшении размеров куба по трем его осям. При уменьшении размера в одном направлении (по оси У) получается пленка или поверхностный слой (мембрана). При уменьшении размеров куба в 2-х направлениях (по оси Х и У) получаются нити, или капилляры, а уменьшение его размеров по всем трем измерениям (по оси Х, У, Z) приводят к образованию мелких частиц. При этом раздробленность определяется размером тела по той оси, уменьшением размера по которой она достигнута, т.е. наименьшим размером.

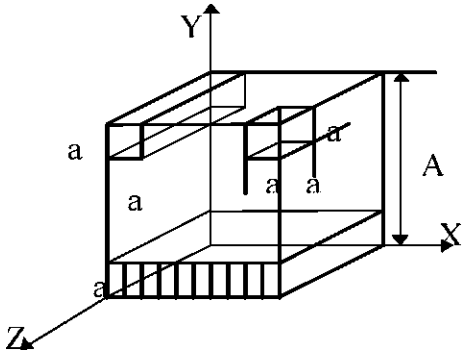

Рис. 1.1. Образование дисперсий при уменьшении размеров куба.

Мерой раздробленности всякой дисперсной системы может служить либо поперечный размер частиц "*a*" (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 "*a*" лежит в пределах 1-100 нм (10^{-7} - 10^{-5} см), а дисперсность – в пределах 1-100 нм $^{-1}$ (10^{7}-10^{5} 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 дисперс-

ности 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 **микрогетерогенными,** частицы которых хорошо видимы в микроскоп, во многом совпадают со свойствами коллоидных, или иными словами **ультрамикрогетерогенных** систем, частицы которых уже не видны в микроскоп. К микрогетерогенным 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.

1.1 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.

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)

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 диаметру частиц "*d*" и называемую дисперсностью "*D",* т.е. *D=1/d.* (1.1)

Для сферических частиц величина "а" равна диаметру этих частиц. Дисперсность, как и удельная поверхность, обратно пропорциональна размеру частиц. С учетом этого, удельную поверхность можно представить в виде

$$S_{уд} = \frac{6D}{\rho} \quad (1.2)$$

где ρ – плотность материала частиц дисперсной фазы, кг/м^3.

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

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: броуновское движение, диффузия, осмос; возрастает 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, мкм	м	Дисперсность, $м^{-1}$
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.

В зависимости от структуры, все дисперсные системы можно разделить на два класса – **свободнодисперсные,** 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.

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 межфазного взаимодействия 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 и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Системы, в которых самопроизвольного диспергирования не происходит, могут быть названы лиофобными, но лиофилизированы в той или иной степени.

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

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.

Методы конденсации

Конденсационный метод подразделяется на способ физической конденсации, когда твердая фаза образуется в результате конденсации из газообразной фазы, и способ химической конденсации, когда твердая фаза образуется в результате химической реакции. В обоих случаях конденсационный процесс должен происходить в таких условиях, чтобы образовывались мелкие частицы.

Один из возможных механизмов заключается в том, что вначале образуется кристаллический зародыш, затем линейные размеры кристалла увеличиваются. Для образования кристаллов малых размеров скорость образования кристаллических зародышей должна быть высокой, а скорость линейного роста кристаллов – малой. Скорость образования кристаллических зародышей тем больше, чем больше степень пересыщения раствора или переохлаждения конденсирующейся газообразной фазы. Скорость линейного роста кристаллов тем больше, чем больше концентрация вещества, которое кристаллизуется, и чем

выше температура. Отсюда следует, что для образования кристаллов коллоидной степени дисперсности необходима большая степень пересыщения растворов. Для практически нерастворимых веществ этого достигнуть нетрудно. 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.

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

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

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

$$2KAuO_2 + 3HCHO + K_2CO_3 = 2Au + 3HCOOK + KHCO_3 + H_2O$$

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

$$KNO_3 + KI = AgI + KNO_3$$

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

$$FeCl_3 + 3H_20 = Fe(OH)_3 + 3HC1$$

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 гидрозоли серы, фосфора, мышьяка, многих органических веществ.

1.3 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.

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NaCl$$

Избыток одного из компонентов действует как стабилизатор коллоидного раствора. Пусть в избытке находится $BaC1_2$. Вначале образуется агрегат мицеллы, являющейся мельчайшим кристалликом (см. рис. I.2).

$$\underbrace{\underbrace{\underbrace{\{\underbrace{(m\ BaSO_4)}_{\text{агрегат}} \cdot n\ Ba^{2+} \cdot 2(n\text{-}x)C1^-\}^+}_{\text{ядро}}\ 2x\ Cl^-}_{\text{частица}}}_{\text{мицелла}}$$

Рис.1.2. 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 $C1^-$, образующиеся при диссоциации $BaC1_2$, имеют отрицательный заряд (противоположный) заряду поверхности. Под действием электростатических сил ионы $C1^-$ 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.

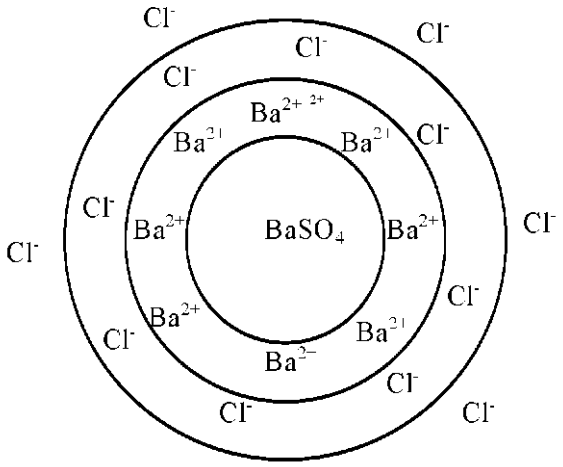

Рис. 1.4.Схематическое изображение коллоидной мицеллы

Если в избытке находится Na_2SO_4, то частица заряжена отрицательно, а мицелла имеет вид:

$$\{(m\ BaSO_4) \cdot n\ SO_4^{2-} \cdot 2(n-x) \cdot Na^+\}^{-}\ 2x \cdot Na^+$$

1.4.Примеры решения задач

Задача 1.1. При конденсации тумана, состоящего из капель кадмия, образовалось $12{,}5 \cdot 10^{-6}$ м ^{3}жидкого кадмия. Поверхностное натяжение при температуре конденсации равно 570 мДж/м^2. Свободная поверхностная энергия всех капель составляла 53 Дж. Вычислите дисперсность и диаметр капель жидкого кадмия.

Решение. Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению:

$$G_s = \sigma \cdot S.$$

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

$$S_{уд} = S/V = 6D.$$

Поверхность капель тумана составляет $S = 6\ D \cdot V$**.** Дисперсность капель кадмия равна

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

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

Задача 1.2. Рассчитайте полную поверхностную энергию 10 г эмульсии гексана в воде с концентрацией 70% (массовых) и дисперсностью D=1 мкм$^{-1}$ при температуре 298 К. Плотность гексана при этой температуре 0,655 г/см^3, поверхностное натяжение 18,41 мДж/м^2, температурный коэффициент поверхностного натяжения гексана $d\sigma/dT = -0{,}104$ мДж/(м^2 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

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

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

Задача 1.3. Определите энергию Гиббса G_s водяного тумана массой m = 4 г при 293 К, если поверхностное натяжение воды σ = 72,7 мДж/ м^2, плотность воды ρ = 0,998 г/см^3, дисперсность частиц D = 50 мкм$^{-1}$.

Решение. Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению:

$$G_s = \sigma \cdot S.$$

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:

$S = 6DV = 6D\, m / \rho$ и

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

Задача 1.4. 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 ρ = 1000 кг/м^3. Краевой угол смачивания $\Theta = 0^{o}$.

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

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

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

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Для всех коллоидных систем, частицы которых находятся в инертной среде и образуют в ней физическую поверхность раздела, процесс диспергирования означает значительное увеличение поверхностной 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

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

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:

$\sigma > \sigma_0$ – растворенное вещество (ПИАВ) повышает поверхностное натяжение растворителя;

$\sigma = \sigma_0$ – растворенное вещество не изменяет поверхностного натяжения растворителя;

$\sigma < \sigma_0$ – растворенное вещество (ПАВ) понижает поверхностное натяжение растворителя.

На рис. 2.1 приведены кривые изменения σ в зависимости от концентрации растворенного вещества (при T – 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 $\sigma_{1,2}$.

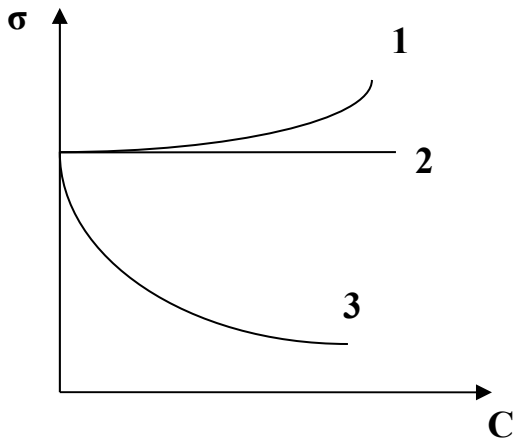

Рис. 2.1.Зависимость σ от концентрации раствора: 1,2 - кривые для поверхностно-инактивных веществ; 3 - кривая для поверхностно-активных веществ

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 $\sigma_{1,2} >> \sigma_m$, где σ_m – некоторая граничная величина, которая характеризует среднюю кинетическую энергию теплового движения частиц.

Условие существования лиофильной коллоидной системы может быть выражено $\sigma_{1,2} \leq \sigma_m$. 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:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cdot \cos \Theta \text{ или}$$

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

Решив это уравнение относительно cos Θ, получим:

$$cos\ \Theta = (\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}) / \sigma_{1,2}. \qquad (2.2)$$

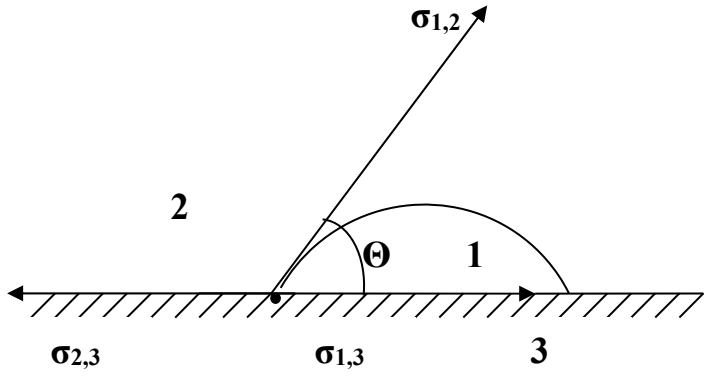

Рис. 2.2. Зависимость краевого угла смачивания от величин поверхностного натяжения $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$;
1-жидкость; 2- воздух; 3- твердое тело

Cos Θ характеризует способность жидкости смачивать данную поверхность. Его называют "смачиванием" и обычно обозначают через B. При полном смачивании $\Theta = 0$ и $B = 1$, 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.

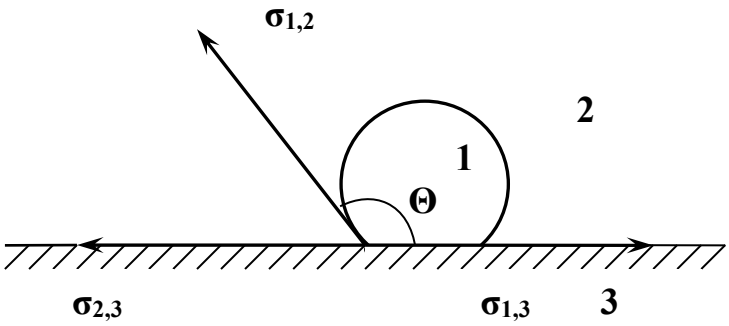

Рис. 2.3. Капля смачивающей жидкости на поверхности твердого тела: 1 - жидкость; 2 - воздух; 3 - твердое тело.

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.

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

$$\Delta G_s + W_a = 0 \qquad (2.3)$$

$$W_a = -\Delta G_s \qquad (2.4)$$

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

$$W_a = ((\sigma_{1,3} + \sigma_{2,3}) - \sigma_{1,2}, \qquad (2.5)$$

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).

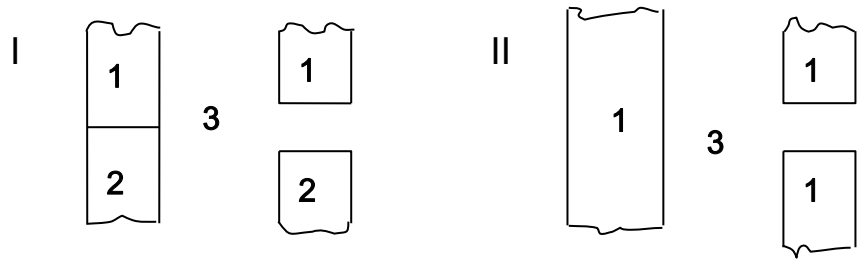

Рис. 2.4. Иллюстрация к расчету работы адгезии (I) и работы когезии (II)

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

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

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

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

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

$$Wa = \sigma_{жг}(1 + \cos \Theta) \quad (2.6)$$

Равновесную работу адгезии можно сопоставить с равновесной работой когезии. После нарушения когезии тела 1 образуются две поверхности, соприкасающиеся со средой 3. Равновесная работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения:

$$Wк = 2\, \sigma_{1,3} \qquad (2.7)$$

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

$$W к = 2\, \sigma_{жг} \qquad (2.8)$$

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

$$f = W_a - W_к \qquad (2.9)$$

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 дифильной природой, например, стеариновая кислота, имеющая полярную гидрофильную часть и углеводородную группу - гидрофобную часть. Схематически полярную часть молекулы принято изображать кружочком «О», а неполярную – линией «———».

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

Рис. 2.5.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

$$\Delta U_{см} = \Delta U_{тв} + \Delta U_{ж} + \Delta U_{тв\,ж} \qquad (2.10)$$

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.Примеры решения задач

Задача 2.1. Рассчитайте работу адгезии в системе вода-графит, зная, что краевой угол равен 90^0, а поверхностное натяжение воды составляет 71,96 мДж/м^2. Определите коэффициент растекания воды на графите.

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

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

работа когезии $W_к = 2\,\sigma_{ж\,г} = 2 \cdot 71,96 = 143,92$ мДж / м^2.

Коэффициент растекания рассчитывается по соотношению

$f = W_a - W_к = 71,96 - 143,92 = -71,96$ мДж/м^2,

т.е. вода не растекается по графиту.

Задача 2.2. Рассчитайте работу адгезии W_a ртути к стеклу при 293 K, если известен краевой угол $\Theta = 130^0$. Поверхностное натяжение ртути $\sigma = 475$ мДж/м^2. Найдите коэффициент растекания f ртути по поверхности стекла.

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

$W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos \Theta) = 475 (1 + \cos 130^0) = 475 (1 – 0,64) = 171$ мДж/м^2.

Коэффициент растекания рассчитывают по соотношению

$f = W_a - W_к$,

где $W_к = 2\,\sigma_{Hg}$ представляет работу когезии;

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

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:

$$a = k\,p^{1/n} \qquad (3.1)$$

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

$$x / m = k\,c^{1/n}, \qquad (3.2)$$

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

$$a = a_\infty kp / (1 + kp), \qquad (3.3)$$

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 $p \to 0$, $a = a_\infty kp$; при $p \to \infty$ 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:

$$1/a = 1/ a_\infty + 1/ a_\infty kp \qquad (3.4)$$

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, см^2/г, если известна S_o – площадь, занимаемая одной молекулой газа или ПАВ в монослое.

$$S_{уд} = a_\infty S_o N_A \qquad (3.5)$$

Мысль о возможности образования полимолекулярных слоев на насыщенном монослое поверхности твердого адсорбента принадлежит Поляни. За меру сил притяжения адсорбента принят адсорбционной 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:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = RT \ln (p_s / p). \qquad (3.6)$$

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:

$$W = a \cdot V_m; \qquad (3.7)$$

$$\varepsilon = f (W), \qquad (3.8)$$

где V_m – молярный объем жидкости, см^3 / моль; a – адсорбция.

Учеными Брунауэром, Эмметом, Теллером 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:

$$(p/p_s)/a\cdot(1-p/p_s) = 1/a_m c + (c-1)/a_m c \cdot p/p_s \qquad (3.9)$$

В этом уравнении a_m – величина адсорбции, соответствующая заполнению поверхности адсорбента мономолекулярным слоем адсорбата («емкость монослоя»); c – константа, равная $e^{(q1-\lambda)/RT}$. При малых относительных давлениях, когда $p << p_s$, уравнение (3.9) преобразуется в уравнение Ленгмюра. Таким образом, изотерма Ленгмюра может рассматриваться как частный случай уравнения БЭТ.

Уравнение, устанавливающее связь между всеми параметрами процесса адсорбции – величиной поверхностного натяжения (σ), равновесной концентрацией компонента (c) в одной из фаз, его адсорбцией (Γ), было выведено Дж. Гиббсом. Оно является общим термодинамическим уравнением, справедливым для любых составов и природы поверхности раздела фаз и выражает распределение вещества между фазой и поверхностью раздела фаз.

$$\Gamma = - (c / RT) (d\sigma / dc) \qquad (3.10)$$

Величина $d\sigma/dc$ носит название **поверхностной активности.** Мерой поверхностной активности принято считать величину $G = - d\sigma/dc$, при $c \to 0$.

Уравнение (3.10) показывает, что если при адсорбции поверхностное натяжение σ уменьшается с ростом концентрации c, т. е. $d\sigma/dc < 0$, то адсорбция Γ положительна. Это соответствует **поверхностно-активным** веществам.

Наоборот, если σ растет с ростом c, то $d\sigma/dc > 0$ и Γ отрицательно. Это соответствует **поверхностно-инактивным** веществам. Кроме того, если известна зависимость σ от c (т. е. изотерма поверхностного натяжения $\sigma = \varphi(c)$), то можно для каждого значения концентрации найти $d\sigma/dc$ и по уравнению Гиббса вычислить значение Γ, т. е. построить изотерму адсорбции $\Gamma = \zeta(c)$. Схема этого расчета показана на рисунке 3.1.

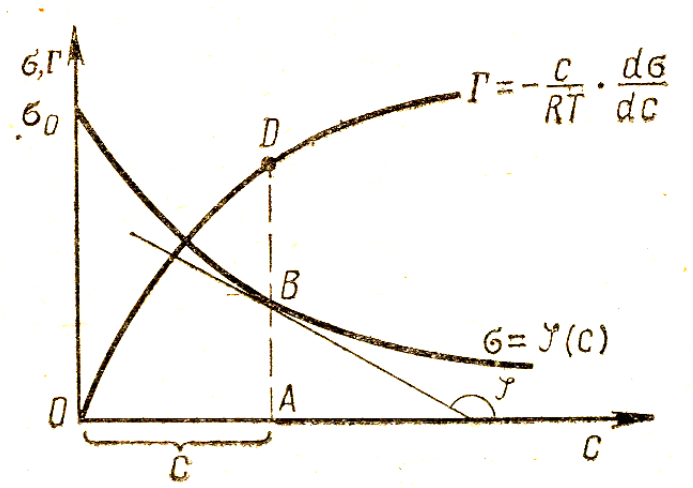

Рис. 3.1 Изотерма поверхностного натяжения и изотерма адсорбции. Отрезок ОА = с; tg φ $=d\sigma/dc$.

Поверхностная активность может быть найдена также дифференцированием эмпирического уравнения Шишковского, выражающего зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln (1 + bc) \qquad (3.11)$$

где σ_o и σ – поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора на границе с воздухом или собственным паром; a – константа, мало изменяющаяся для разных веществ; b – 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, так как 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:

$$G_{n+1} / G_n = const = 3{,}2,$$

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. Примеры решения задач

Задача 3.1. Определить величину адсорбции (кмоль/м^2) при 10 ^{o}C для раствора, содержащего 50 мг/л пеларгоновой кислоты $C_8H_{17}COOH$, поверхностное натяжение исследуемого раствора $57{,}0 \cdot 10^{-3}$ н/м.

Решение: По справочнику находим σ_{H2O} при 10 ^{0}C: $\sigma_{H2O} = 74{,}22\ 10^{-3}$ н/м. Определяем концентрацию кислоты в растворе $C_2 = 0{,}05 / 158 = 3{,}2\ 10^{-4}$ кмоль/м^3; $C_1 = 0$. По уравнению $\Gamma = -(c / RT)(d\sigma / dc)$ - изотермы адсорбции Гиббса находим величину избыточной адсорбции:

$$\Gamma = \frac{-3{,}2 \cdot 10^{-4}}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 283} = \frac{57{,}0 \cdot 10^{-3} - 74{,}22 \cdot 10^{-3}}{3{,}2 \cdot 10^{-4}} = 7{,}32 \cdot 10^{-3} \text{кмоль/м}^2$$

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

Задача 3.2. 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/м^3. 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 $S_o = 16 \cdot 10^{-20}$ м^2.

Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид: $1/a = 1/a_\infty + 1/a_\infty kp$.

Определим 1/ a, и 1/ p:

$(1/a) \cdot 10^{-3}$	0,20	0,07	0,03	0,02
$(1/p) \cdot 10^{-4}$	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. Согласно графику $1/a_\infty = 20$; $a_\infty = 0{,}05$ м^3/кг. По графику тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/(a_\infty k) = 332 \cdot 10^3$, откуда $k = 6 \cdot 10^{-5}$. По формуле $S_{уд} = a_\infty S_o N_A$ определим удельную поверхность активированного угля. Для расчета необходимо выразить a_∞ в моль/кг. Поэтому записываем $S_{уд} = (a_\infty \rho / M)\ N_A\ S_o$. Окончательно имеем:

$$S_{уд} = \frac{0{,}05 \cdot 1{,}25}{28 \cdot 10^{-3}} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 215 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$$

Задача 3.3. Используя уравнение Ленгмюра, вычислите адсорбцию валериановой кислоты и площадь S_0, приходящуюся на молекулу на поверхности раздела водный раствор – воздух при T = 350 К и концентрации c = 0,0001 кмоль/м^3, если известны константы уравнения Шишковского: $a = 17{,}7 \cdot 10^{-3}$; b = 19,72.

Решение: По уравнению Шишковского $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc)$. После дифференцирования получим $-d\sigma/dc = a\,b / (1 + bc)$.

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

$$\Gamma = (a\,b / RT)\, c / (1+bc)$$

При сопоставлении данного уравнения с уравнением Ленгмюра

$a = a_\infty kc / (1 + kc)$, видим, что $k = b = 19{,}72$; $a = 17{,}7 \cdot 10^{-3}$

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

$S_o = 1/ a_\infty N_A = 1/6{,}08 \cdot 10^{-9} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 27 \cdot 10^{-20}$ м^2= 0,27 нм^2.

Задача 3.4. 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: По уравнению Шишковского $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc)$. Дифференцируем: $-d\sigma/dc = a\,b / (1 + bc)$.

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

4. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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

Наблюдение за коллоидными частицами с помощью ультрамикроскопа показывает, что они в согласии с молекулярно-кинетической теорией находятся в непрерывном хаотическом движении. Сложная траектория движения – следствие беспорядочных ударов, которые испытывает частица со стороны молекул среды, находящихся в тепловом движении. Вследствие огромного числа толчков, которые наносятся коллоидным частицам, они меняют скорость и направление движения очень часто. Молекулярно-кинетическая теория дает возможность подсчитать, что коллоидная частица может изменить направление движения до 10^{20} раз в секунду. Совершенно очевидно, что истинный путь коллоидной частицы, а следовательно, и скорость ее движения не поддаются измерению. Можно, однако, легко и достоверно определить среднее расстояние $\overline{\Delta}$ на которое смещается частица за определенный промежуток времени t.

Согласно молекулярно-кинетической теории, между $\overline{\Delta}$ и t существует соотношение

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2Dt}, \qquad (4.1)$$

где D – **коэффициент диффузии**, равный, как было установлено Эйнштейном (1906)

$$D = \frac{RT}{N6\pi\eta r}, \qquad (4.2)$$

где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; N_A – число Авогадро; η– вязкость дисперсионной среды; r – радиус частиц.

Уравнение Эйнштейна - Смолуховского (уравнение 4.1) связывает средний сдвиг с параметрами дисперсионной среды и с размерами движущихся частиц. Увеличение времени наблюдения позволяет получать большое значение сдвига. Вязкость среды замедляет движение частиц.

Мерой процесса диффузии является коэффициент диффузии. Эйнштейн показал, что коэффициент диффузии D зависит от свойств дисперсионной среды и от размеров диффундирующих частиц (уравнение 4.2). Из этого уравнения следует, что чем больше радиус частиц, тем меньше коэффициент диффузии. Для золей 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. Коэффициент диффузии прямо пропорционален температуре: с ростом температуры увеличивается интенсивность броуновского движения и диффузия.

Количественная связь между средней скоростью смещения коллоидной частицы и ее линейными размерами подтверждена опытом. Таким образом, результаты исследования броуновского движения явились доказательством правильности молекулярно-кинетической теории и подтвердили реальное существование молекул.

Частицы любой дисперсной системы, находясь в сфере притяжения Земли, испытывают действие гравитационных сил. С другой стороны взвешенные частицы подвержены диффузии, стремящейся выровнять концентрацию во всех точках системы. Когда наступает равновесие, частицы определенным образом распределяются относительно поверхности Земли. **Диффузионно-седиментационное** равновесие – это равновесное распределение частиц по высоте в поле земного тяготения.

Распределение частиц по высоте при достижении равновесия определяет седиментационную устойчивость коллоидной системы. За меру седиментационной устойчивости принимают **гипсометрическую высоту**, на которой число частиц в единице объема ν_h (численная концентрация) – становится в два раза меньше исходной концентрации ν_0 на поверхности Земли.

Гипсометрическую высоту для сферических частиц определяют по формуле:

$$h_{1/2} = (RT\ln 2)/(4/3\pi r^3 N_A(\rho - \rho_0)) \qquad (4.3)$$

где g – ускорение свободного падения; ρ и ρ_0 – плотность частицы и дисперсионной среды, кг/м^3; r – радиус частицы, м.

Седиментационно-устойчивые коллоидные системы (золи, стабилизированные эмульсии) могут сохраняться без осаждения долгое время.

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.

Седиментация частиц в жидкой среде подчиняется закону Стокса:

$$r = K\sqrt{u}, \quad \text{где} \quad K = \sqrt{(9\eta) / (2(\rho-\rho_0)g)} \qquad (4.4)$$

В этой формуле: η – вязкость жидкости, u – скорость движения частиц. Константа K характеризует дисперсионную среду и дисперсную фазу.

Суспензии, встречающиеся в практике, чаще всего полидисперсны, поэтому скорости осаждения частиц различных фракций разные: крупные частицы осаждаются быстрее, мелкие – медленнее. Зная скорость седиментации, можно рассчитать радиусы оседающих частиц. Седиментационный анализ суспензии составляет основу метода расчета кривых распределения вещества суспензии по радиусам частиц.

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

4.1.Примеры решения задач

Задача 4.1. Определите коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг $\overline{\Delta}$ частицы гидрозоля за время τ = 10 с. T = 293 К, вязкость среды η = 10^{-3}Па·с, r = 50 нм.

Решение: Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

$$D = RT/N_A \cdot 1/6\pi\eta r = (8{,}31\cdot 29/(6{,}02\cdot 10^{23}\cdot 6\cdot 3{,}14\cdot 10^{-3}\cdot 50\cdot 10^{-9}) = 4{,}3\cdot 10^{-12} \text{ м/с.}$$

Коэффициент диффузии и средний сдвиг частицы связаны уравнением Эйнштейна-Смолуховского (4.1). Тогда среднеквадратичный сдвиг частицы составит:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2\cdot 4{,}3\cdot 10^{-12}\cdot 10} = 8{,}6\cdot 10^{-11} \text{ м.}$$

Задача 4.2. 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 ρ = 19,3 г/см^3, плотность воды ρ_0 = 1,0 г/см^3.

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

$$\ln \frac{\nu_h}{\nu_0} = \frac{\upsilon g(\rho-\rho_0)h}{kT}$$

Согласно условию задачи $\nu_h = \nu_0 / e$, тогда $\ln \nu_h/\nu_0 = -1$.

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

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

Задача 4.3. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания *t* на расстояние *h* = 10^{-2} м составляет 60 мин. Плотность дисперсной фазы ρ = 2,7 $\cdot 10^3$ и дисперсионной среды ρ_0 = $1\cdot 10^3$ кг/м^3; вязкость среды 1,5 10^{-3} Па·с.

Решение: По закону Стокса

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

$$r = \sqrt{(9\cdot 1{,}5\cdot 10^{-3}\cdot 10^{-2}) / (2\cdot(2{,}27\cdot 10^{-3}-1\cdot 10^{-3})\cdot 9{,}81\cdot 3600)} = 1{,}06\ \text{мкм.}$$

5. 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_o и противоположно заряженной части слоя, в которой находятся противоионы (рис.5.1).

Одна часть противоионов располагается непосредственно на заряженной поверхности, образуя адсорбционный (плотный) слой Гельмгольца. Другая

часть противононов под действием броуновского движения распределяется в объеме фазы и образует диффузионный слой Гуи. Толщина адсорбционного слоя Гельмгольца равна диаметру противоиона. 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. Толщина диффузионного слоя соответствует расстоянию, на котором потенциал диффузионной части ДЭС φ_δ уменьшается в *e* раз.

Толщина диффузионного слоя уменьшается с ростом концентрации электролита, заряда его ионов и с уменьшением температуры.

При направленном движении жидкости относительно твердого тела (или, наоборот, твердого тела относительно жидкости) на поверхности твердого тела сохраняется неподвижный слой жидкости. Таким образом, скольжение жидкой фазы относительно твердой происходит не непосредственно на границе твердая фаза – жидкость, а в самой жидкости на расстоянии Δ от твердой фазы. Эта величина Δ имеет молекулярные размеры, сравнимые с размерами молекул. Часть противоионов остается в этом неподвижном слое жидкости, часть – в движущемся. Разность потенциалов между неподвижной частью системы и подвижной получила название **«электрокинетический потенциал»**.

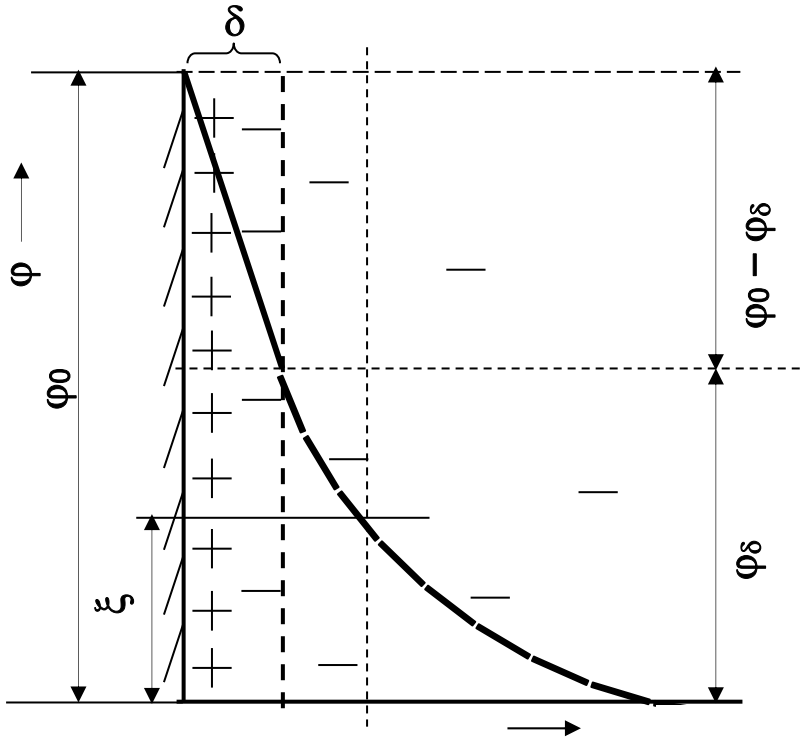

Рис.5.1.Двойной электрический слой и изменение в нем потенциала

Таким образом, электрокинетический потенциал возникает только при направленном движении жидкости относительно твердого тела (или наоборот). Принципиального различия между этими двумя случаями нет. Если твердое тело (например, коллоидная частица) перемещается относительно неподвижной

жидкости, то вместе с твердым телом перемещается слой жидкости, неподвижно связанный с твердым телом. Скольжение и в этом случае происходит в жидкости на некотором расстоянии Δ от поверхности твердого тела.

Таким образом, электрокинетический потенциал – это разность потенциалов между поверхностью твердого тела и слоем жидкости, неподвижно связанной с твердым телом, с одной стороны, и жидкостью, которая перемещается относительно твердого тела (или наоборот, когда твердое тело перемещается относительно жидкости).

Величина электрокинетического потенциала обозначается греческой буквой ξ, (дзета) и называется дзета-потенциалом; он отличается от падения потенциала φ_δ в диффузном слое. Это объясняется тем, что граница скольжения, как правило, не совпадает с границей между слоем Гельмгольца и слоем Гуи, а отстоит на некотором расстоянии от этой границы (в сторону жидкости). Таким образом, величина электрокинетического потенциала зависит не только от характера падения потенциала в двойном и диффузном слоях, но и от характера движения жидкости вблизи твердой поверхности, которое в свою очередь связано с вязкостью жидкости.

Величина и плотность заряда твердой поверхности больше суммарного заряда твердой поверхности и связанной с ней неподвижно жидкости, в которой содержится некоторый избыток противоионов. Чем больше концентрация противоионов в этом неподвижном слое жидкости, который называется адсорбционным, тем меньше суммарный заряд твердой частицы (вместе с неподвижным слоем жидкости) и тем меньше электрокинетический потенциал.

Под действием электрического поля могут двигаться дисперсная фаза относительно дисперсионной среды (**электрофорез**) или дисперсионная среда относительно дисперсной фазы (**электроосмос**). 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**.

Значение электрокинетического потенциала возникающего при электрофорезе или электроосмосе, можно рассчитать по уравнению Гельмгольца-Смолуховского. 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; ξ =0, если ионы диффузионного слоя перейдут в адсорбционный.

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 золей, эмульсий, порошков, пористых тел можно сузить 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.

5.1.Примеры решения задач

Задача 5.1. Рассчитайте ξ–потенциал частиц полистирольного латекса: смещение цветной границы золя a при электрофорезе составляет $2{,}5\cdot10^{-2}$ м за время t, равное 60 мин. Напряжение, приложенное к концам электродов, E=115 В. Расстояние между электродами L = 0,55 м. Диэлектрическая проницаемость среды равна 81. Вязкость среды $\eta = 1\cdot10^{-3}$ Па·с. Электрическая постоянная $\varepsilon_0 = 8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м.

Решение: Уравнение Смолуховского, связывающее ξ - потенциал частиц с линейной скоростью электрофореза u_0 выражается как:

$\xi = (u_0\cdot\eta) / (\varepsilon\cdot \varepsilon_0 \cdot H)$, где $H = E / L$ - напряженность внешнего поля.

Линейная скорость равна: $u_0 = a / t = 2{,}5\cdot10^{-2}/3600 = 0{,}7\ 10^{-5}$ м/с.

$H = 115/0{,}55 = 209$ В/м.

$\xi = (1\cdot10^{-}3\cdot0{,}7\ 10^{-5}) / (81\cdot 8 \cdot85 \cdot10^{-12}\cdot209) = 0{,}046$ В.

Задача 5.2. Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе керамический фильтр – водный раствор КС1, если при протекании раствора под давлением $p = 3{,}1\cdot10^{4}$ Па потенциал течения составил $U = 1{,}2\cdot10^{-2}$ В. Свойства дисперсионной среды при 298 К: удельная электропроводность $\chi = 0{,}141$ См·м$^{-1}$. Концентрация водного раствора КС1 составляет 0,01М, вязкость раствора $\eta = 8{,}94\cdot10^{-4}$ Па·с, проницаемость $\varepsilon = 78{,}5$. Электрическая постоянная $\varepsilon_0 = 8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м.

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

$U = (\varepsilon\cdot \varepsilon_0 \cdot\xi\cdot p) / (\eta\cdot\chi)$, откуда

$\xi = (U \cdot \eta \cdot \chi) / (\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot p) = (1{,}2 \cdot 10^{-2} \cdot 8{,}94 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}141) / (78{,}5 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 3{,}1 \cdot 10^{4}) =$ 0,07 В.

Задача 5.3. Электрокинетический потенциал частиц гидрозоля 50 мВ. Приложенная внешняя ЭДС 240 В, расстояние между электродами 40 см; вычислить электрофоретическую скорость частиц золя, 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: $\xi = (4 \cdot \pi \cdot u_0 \cdot \eta) / (\varepsilon \cdot H)$ находим электрофоретическую скорость:

$u_0 = (\varepsilon \cdot \xi \cdot H) / (4\pi \cdot \eta)$, где $H = E / L = 240 / 0{,}40 = 600$ В/м.

$u_0 = (0{,}05 \cdot 81 \cdot 600) / (4 \cdot 3{,}14 \cdot 1 \cdot 10^{-3}) = 1{,}94 \cdot 10^{5}$ м/с

6. 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.

В золях, суспензиях, эмульсиях и растворах полимеров и мыл возможен процесс структурообразования, который изменяет вязкость и текучесть системы. Структурообразование, т.е. возникновение внутри дисперсной системы механически прочной сетки, построенной из отдельных ориентированных частиц, – это чаще всего результат неодинаковой лиофильности поверхности частиц.

Лиофобно-лиофильная мозаичность поверхности частиц обусловливает образование структур при слипании частиц. В пространстве между частицами находятся прослойки дисперсионной среды. При достаточно большой концентрации золя или суспензии может произойти полная потеря текучести. В коллоидных системах частицы, образующие структуру, связаны между собой молекулярными силами. Поэтому полученные структуры часто малопрочны и сравнительно легко разрушаются. Для многих структурированных систем характерно явление тиксотропии. Оно заключается в том, что структура, разрушаясь при энергичном механическом воздействии (взбалтывание, перемеши-

вание), вновь восстанавливается во времени. Тиксотропны глины, масляные краски, студни.

Неоднородность сольватации частиц может быть свойством данной системы (например, частицы каолина, имея резко ассиметричную форму, мало сольватированы по углам контура частиц), а также может быть вызвана добавлением электролита (коагуляционное структурообразование) или старением. Коагуляционные структуры тиксотропны. При действии внешних сил они разрушаются, после снятия нагрузки, не вызывающей разрушения, коагуляционные структуры обнаруживают два вида высокоэластичной деформации: быструю (время релаксации 10^{-3} – 10^{-2} с) и медленную (время релаксации 10^{2} – 10^{3} с).

Наряду с коагуляционным структурообразованием возможно образование прочных конденсационно-кристаллизационных структур в процессах отверждения минеральных вяжущих веществ и в растворах полимеров. Срастание и переплетение новой фазы в процессе ее образования из достаточно концентрированного раствора составляет основу процесса твердения в строительных вяжущих материалах (бетон, цемент). Прочность конденсационно-кристаллизационных структур выше коагуляционных на порядок и более. В отличие от последних они не тиксотропны и разрушаются необратимо.

Структурированные системы приобретают целый комплекс новых реологических свойств (реология – наука о течении). Так как они не подчиняются закону Ньютона для течения нормальновязких жидкостей в ламинарном режиме течения, согласно которому $p = \eta \cdot \varepsilon^{\bullet}$, где p – напряжение сдвига Па, поддерживающее течение жидкости со υ скоростью ($м^3/с$); $\varepsilon^{\bullet} = d\upsilon/dx$ – скорость развития деформации течения; η – вязкость Па · с. Они также не подчиняются уравнению Пуазейля, выражающему течение жидкости по капилляру вискозиметра при ламинарном режиме:

$$\upsilon/t = K\, p/\eta, \qquad (6.1)$$

где υ/t – объемная скорость течения жидкости; K - константа вискозиметра. Структурированные системы часто разделяют на структурированные жидкости (неньютоновские жидкости) и твердообразные тела, течение которых наступает только при наложении определенного напряжения (предельное напряжение сдвига).

Течение тиксотропных твердообразных тел подчиняется закону Бингама:

$$p = p_0 + \eta'\varepsilon^{\bullet}, \qquad (6.2)$$

где p_0 – предельное напряжение сдвига; η'– пластическая вязкость. Подробный анализ реологических свойств дисперсных систем и обращение закономерностей течения структурированных систем даны в работах Ребиндера, Трапезникова и др.

Зависимость вязкости разбавленных суспензий, золей и разбавленных растворов полимеров от их концентрации выражаются уравнением Эйнштейна:

$$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \alpha \cdot \varphi \qquad (6.3)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; φ – объемная концентрация вещества; α – коэффициент формы. Для сферических частиц $\alpha = 2{,}5$.

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 (раствора полимера) начинает быстро падать. Используют также понятие приведенной вязкости: $\eta_{уд}/C$. Она зависит от концентрации раствора:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + K\,[\eta]^2 C, \qquad (6.4)$$

где $[\eta]$ – характеристическая или постоянная вязкость;

$$\lim\,[\eta_{уд}/C]_{C\to 0} = [\eta]. \qquad (6.5)$$

Таким образом, постоянная вязкость $[\eta]$ при данной температуре не зависит от концентрации и является характеристикой системы.

Уравнение Марка – Гувинка $[\eta] = KM^{\alpha}$ связывает характеристическую вязкость системы $[\eta]$ и молекулярную массу растворенного полимера. Это уравнение справедливо для разбавленных растворов полимеров; α – константа уравнения, характеризующая гибкость цепей макромолекул в растворе; K – константа уравнения. Значения α и K обычно находят на основании точного определения $[\eta]$ и M по другим методам.

Для определения $\eta_{отн}$ и $\eta_{уд}$ можно использовать метод капиллярного вискозиметра Оствальда или метод падающих шариков (для сред с большой вязкостью). 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 Уббелоде истечение жидкости вызывается прилагаемой разностью давлений извне. Вискозиметр Гепплера используется для более точных измерений вязкости; в нем измеряется скорость скатывания шарика в наклонной трубке определенного диаметра.

Ребиндером и учеными его школы создана новая отрасль коллоидной химии – физико-химическая механика дисперсных структур, задачи которой в области теории – выяснение механизма образования коагуляционных структур и твердых тел с различными свойствами и изучение механизма их деформации и разрушения.

Практическая цель физико-химической механики – получение твердых тел разнообразного назначения, строительных материалов (бетонов, керамики, металлокерамики, материалов на основе полимеров) с заданными свойствами и структурой, управление механическими свойствами дисперсных структур и твердых тел в процессах их обработки и диспергирования.

6.1.Примеры решения задач

Задача 6.1. Определить вязкость глицерина, если он из вискозиметра вытекает через капилляр. Радиус капилляра $r = 1\cdot10^{-3}$ м, длина капилляра $l = 6\cdot10^{-2}$ м. Скорость течения $14\cdot10^{-10}$ м^3 /с под давлением P = 200 Па.

Решение: Согласно уравнению Пуазейля:

$\eta = (\pi\cdot r^4 \cdot P)/(8\cdot l\cdot \upsilon)$; где υ - скорость течения;

$\eta = (3{,}14\cdot1\cdot10^{-12}\cdot200) / (8\cdot6\cdot10^{-2}\cdot14\cdot10^{-10}) = 0{,}935$ Па·с.

Задача 6.2. Рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрии: характеристическая вязкость $[\eta]$ = 0,15. Константа уравнения Марка-Гувинка составляет: $K = 4{,}53\cdot10^{-5}$; $\alpha = 0{,}74$.

Решение: Уравнение Марка-Гувинка $[\eta] = KM^{\alpha}$ логарифмируем, откуда:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} = \frac{\lg 0{,}15 - \lg 4{,}53\text{-}10^{-5}}{0{,}74} = 4{,}75$$

M=56200

7.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

Для дисперсных систем характерны гетерогенность и дисперсность. Эти основные признаки дисперсных систем определяют их оптические свойства. Прохождение света через дисперсную систему, преломление и отражение, рассеяние и поглощение света будут зависеть от длины волны падающего света и размера частиц дисперсной фазы, природы веществ, образующих дисперсную систему. Наибольшую информацию о размерах и форме дисперсных частиц, концентрации и удельной поверхности дисперсной фазы дают световая и электронная микроскопия. Нижний предел световой микроскопии до 100 нм, электронной – от 2-5 нм.

Для коллоидных систем характерно **светорассеяние** или **опалесценция**. Свет рассеивается микрогетерогенными системами только в том случае, если размер частиц r меньше длины световой волны λ, а расстояние между частицами больше световой волны. При размере частицы $r < \lambda$ световая волна огибает частицу, происходит дифракционное рассеяние. Если размер частиц значительно больше длины световой волны, происходит отражение света. Рассеяние света связано с тем, что переменное электрическое поле световой волны возбуждает частицу, индуцируя в ней переменный дипольный момент. В результате этого частица становится источником собственного излучения, сохраняя строгие фа-

зовые соотношения с облучающим электрическим полем. Такое рассеяние света называется когерентным. Если падающий луч света монохроматичен, то свет, рассеянный частицами, также монохроматичен и имеет такую же длину волны, как и свет падающий. Свет, рассеянный частицей, попадает на находящиеся вблизи частицы, происходит многократное рассеяние света. В результате возникает самоосвещение среды рассеянными внутри нее электромагнитными волнами. Вследствие когерентности света, рассеянного частицами, волны рассеянного ими света интерферируют между собой и с волнами падающего света. На границе дисперсионная среда – дисперсная фаза происходит полное гашение облучающей волны, и вместо нее возникают преломленные и отраженные волны.

Формально преломление света − это понятие геометрической оптики, относящееся к изменению направления светового луча в неоднородной среде, когда размеры неоднородностей существенно больше длины волны. Тем не менее, преломление света частицами, размеры которых меньше длины световой волны, оказывают решающее влияние на рассеяние света. Многократное рассеяние света является результатом многократного преломления световых пучков, происходящего на границах частиц с дисперсионной средой.

В. Рэлей развил теорию рассеяния света дисперсными системами, в которых частицы не поглощают свет и имеют сферическую форму. Он связал световую энергию, рассеянную единицей объема дисперсной системы, с концентрацией частиц и их объемом, длиной световой волны λ и показателями преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды и установил, что светорассеяние вызывают все длины волн при условии $r < 0{,}1\ \lambda$. Светорассеяние в дисперсных системах, подчиняющееся закону Рэлея, называют рэлеевским.

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 масс.

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**. Нефелометрия – метод исследования, при котором измеряют интенсивность рассеянного света, падающего на кювету с дисперсной системой. В некоторых случаях предпочитают сравнивать интенсивность не рассеянного света, а интенсивности световых потоков, проходящих через рассеивающую среду. Этот метод анализа называется **турбидиметрией**.

Коллоидные частицы не наблюдаются с помощью обычного оптического микроскопа. В 1903 г Р. Зигмонди и Г. Зидентопф предложили оптический метод изучения систем, содержащих частицы коллоидных размеров – **ультрамикроскопия**. Ультрамикроскопия отличается от обычной микроскопии тем, что объект (дисперсная система) освещается сбоку, а наблюдают рассеянный свет. Вследствие этого частицы кажутся святящимися 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. Ультрамикроскопия позволяет судить и 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 золей, 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 Бугера – Ламберта – Бера, которое может быть применено в определенных условиях и для золей:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon Cl}, \qquad (7.1)$$

где I – количество световой энергии, вышедшее после поглощения слоем окрашенной среды; I_0 – количество световой энергии, падающей на слой окрашенной среды; ε – константа светопоглощения; c – концентрация вещества в слое; l – толщина поглощающего слоя.

Уравнение 7.1 справедливо для монохроматического светового потока, т.к. поглощающая способность среды зависит от длины волны падающего света. Выражение $ln\ I_0/I = D_\lambda$ – оптическая плотность системы, то уравнение Бугера – Ламберта – Бера можно записать так:

$$D_\lambda = \varepsilon Cl. \qquad (7.2)$$

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" золей, частицы которых не окрашены, светопоглощение отсутствует, возможно определение размеров частиц турбидиметрическим методом и

$$D\lambda = \tau = K\lambda^n, \qquad (7.3)$$

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 рэлеевским светорассеянием; при $n = 2$ светорассеяние не подчиняется закону Рэлея). 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 d определяют по n, используя экспериментальную кривую Геллера *(n=f (d)* или расчетные таблицы).

8. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Системы с газообразной дисперсной средой называются аэрозолями. К ним относятся дымы, туманы, пыли. Аэрозоли полидисперсны, в среднем дисперсность аэрозолей составляет от 10^{-5} до 10^{-7} м. Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей специфичны и определяются особенностями газообразной среды.

Частицы аэрозолей находятся в интенсивном броуновском движении, для них характерна большая скорость диффузии, что связано с малой вязкостью газообразной среды и благоприятствует их седиментационной устойчивости.

Аэрозоли, так же как и другие дисперсные системы , рассеивают и поглощают свет. Рассеивание света в них подчиняется закону Рэлея и зависит от размеров частиц. Аэрозоли обладают только седиментационной устойчивостью, агрегативной устойчивостью они не обладают, и каждое столкновение их частиц приводит к слипанию. Частицы аэрозолей или совсем не имеют заряда, или он очень мал. В определенных условиях частицы аэрозоля способны адсорбировать своей поверхностью заряды из окружающей среды; на этом основано действие электрофильтров для запыленного воздуха.

К аэрозолям можно отнести и порошки. Порошки – это и минеральные пигменты, используемые для производства красок, наполнители для резины и пластмасс, абразивы, пищевые порошки (мука, какао, шоколад и др.), парфюмерные (зубной порошок, пудра), строительные (глина, песок, цемент), металлические вещества, составляющие грунт и почву, и др. Порошки можно рассматривать как скоагулировавшие и образовавшие осадок (аэрогель) аэрозоли.

Пены – грубодисперсные системы типа газ – жидкость. Для получения устойчивых пен необходимы эффективные стабилизаторы – пенообразователи, например, спирты, жирные кислоты, мыла и мылоподобные вещества; высокомолекулярные соединения, способные образовывать на границе раздела прочные пленки.

Устойчивость пены определяется временем ее существования, зависит от структурно-механических свойств пленок, разделяющих пузырьки газа. Если эти пленки способны отвердевать, то можно получить твердые пены (пенобетоны, пенопласты, пенорезины), безгранично устойчивые во времени.

Пены могут быть стабилизированы порошками. В этом заключается причина вспенивания воды в котлах и аппаратах, покрытых накипью (осадками карбонатов Ca и Mg). Частицы накипи, отрываясь, образуют вводной среде суспензию, стабилизирующую пузырьки пены. Пены широко используют в технике обогащения руд (процесс пенной флотации).

Пены можно разрушить механическим путем, нагреванием, а также применением специальных веществ – пеногасителей.

Природные эмульсии – молоко, сырая нефть, млечный сок каучукового дерева. Синтетические эмульсии – маргарины, медицинские препараты (синтомициновая эмульсия, эмульсия тетрациклина), некоторые смазки (эмульсолы). Разбавленные эмульсии (содержание дисперсной фазы до 0,1 %) относительно устойчивы без введения эмульгатора. Эмульгатор должен быть поверхностно-активным веществом и обеспечить структурно-механическую стабилизацию, т.е. на поверхности капелек должен образовываться механически прочный, гелеобразный слой адсорбированных молекул. Тип концентрированной эмульсии определяется эмульгатором: среда, в которой растворяется эмульгатор, будет дисперсионной средой. Например, в растворе растворяются белки, крахмал, мыла щелочных металлов, образуя прямые эмульсии м/в («масло в воде»). Для обратных эмульсий в/м («вода в масле») эмульгатором будут мыла тяжелых металлов, некоторые смолы, каучук. Замена эмульгатора может привести к обращению фаз эмульсии, эмульсия м/в превратится в эмульсию в/м.

Эмульсии получают обычно механическим диспергированием дисперсной фазы в дисперсионной среде в присутствии эмульгатора. Для этого используют специальные аппараты – эмульгаторы, миксеры, коллоидные мельницы, ультразвук. Можно получить эмульсии в результате самопроизвольного эмульгирования, которое наблюдается при снижении межфазного натяжения до очень малого значения при введении эмульгатора.

Эмульсии разрушают центрифугированием, фильтрованием, электрофорезом, нагревом или введением деэмульгаторов – поверхностно-активного вещества, которое вытесняет из адсорбционного слоя эмульгатор, но неспособно стабилизировать эмульсию. Синтетические эмульсии широко применяют в сельском хозяйстве (эмульсии гербицидов и фунгицидов), в строительстве, при получении полимеров (синтетические латексы) и их переработке в изделиях, в пищевой и фармацевтической промышленности.

Суспензии – микрогетерогенные системы, в которых дисперсная фаза твердая, а дисперсионная среде жидкая. При большом содержании твердой фазы образуются концентрированные суспензии. Они получаются в результате создания разбавленных суспензий или при растирании порошков с жидкостями. Концентрированные суспензии способны структурироваться в виде тестообразной пластичной массы – паст. Структура таких суспензий со временем упрочняется, при высыхании они превращаются в твердую массу. Это явление широко используют в строительной технике (производство кирпичей и строительных материалов, вяжущие вещества), при приготовлении теста в хлебопечении, при производстве грунтовых работ и т.д.

Органосуспензии составляют основу лакокрасочной, полиграфической промышленности, их используют при приготовлении различного рода смазок.

К классу твердых золей относятся цветные стекла, сплавы, твердые эмульсии, пленки с наполнителями. В промышленности большое распространение получили твердые пены органического и неорганического происхождения – пенопласты, пеностекла, пемза (природная твердая пена).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Вариант 1

1.1.Золь сернокислого бария получен смешением равных объемов растворов $Ba(NO_3)_2$ и H_2SO_4. Написать формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к аноду?

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

1.3. 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 $Дж/м^2$.

1.4. Определить величину адсорбции ($кмоль/м^2$) при 15^0С для водного раствора ацетона, содержащего 29 г/л ацетона, если поверхностное натяжение раствора $59{,}410^{-3}$ Н/м.

1.5. Вычислите средний квадратичный сдвиг частиц гидрозоля гидроксида железа (III) за 10 с, если радиус частиц равен 50 мкм, вязкость воды $\eta = 10^{-3}$ Па·с, температура 20^0 С.

1.6. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя сульфида мышьяка (lll), если ξ–потенциал частиц равен 89,5 мВ, разность потенциалов между электродами 240В, расстояние между ними 20 см, вязкость 0,001 Па·с, диэлектрическая проницаемость 81. Форма частиц цилиндрическая.

Вариант 2

2.1. Для получения золя AgCl смешали $10 \cdot 10^{-6}$ $м^3$ 0,02 н раствора KCl и $100 \cdot 10^{-6}$ $м^3$ 0,05 н раствора $AgNO_3$. Написать формулу мицеллы этого золя и указать направление движения частиц при электрофорезе.

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

2.3. Рассчитайте работу адгезии для воды, глицерина и бензола, смачивающих фторопласт. Поверхностное натяжение (на границе с воздухом) воды,

глицерина и бензола соответственно равны 71,96; 63,20 и 28,90 мДж/м^2, а краевые углы составляют 108, 100 и 46^0.

2.4. Определить поверхностный избыток (кмоль/м^3) для водных растворов изовалериановой кислоты при 15^0 С, пользуясь данными:

С кислоты, кмоль/ м^3	0,0312	0,25
σ, Н/ м	57,5 ·10^{-3}	35,0 ·10^{-3}

Поверхностное натяжение воды определить по таблице.

2.5. Показать, что среднеквадратичный сдвиг частиц радиусом r_1 = 100 мкм и r_2 = 1 мкм соответствует уравнению Эйнштейна, если смещение Δ соответственно равно 4,1 мкм и 41 мкм за одно и то же время.

2.6. Вычислить электрофоретическую скорость частиц глины, если ξ - потенциал частиц 48,8 мВ. Разность потенциалов между электродами 220В, расстояние между ними 44 см, вязкость среды 10^{-3} Па·с, диэлектрическая проницаемость 81. Форма частиц цилиндрическая.

Вариант 3

3.1. Золь $Al(OH)_3$ получен смешением равных объемов растворов $A1C1_3$ и NaOH. Написать формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы движутся к катоду?

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

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

3.4. При адсорбции полибутадиена из раствора в гексане при температуре 293 К на сульфате кальция получены следующие экспериментальные данные:

С, кг/м^3	2,0	4,2	6,4	8,0
Г ·10 ^{3},кг/кг	2,03	4,22	6,97	7,60

Определите константы уравнения Ленгмюра.

3.5. Определить среднеквадратичный сдвиг частиц дыма хлорида аммония с радиусом 10^{-7} м при 273 К за 5 с. Вязкость воздуха η = 1,7·10^{-5} Па·с.

3.6. Вычислить ξ–потенциал частиц золя Al_2S_3, если при измерении электрофоретической скорости, приложенная внешняя ЭДС равна 240 В, расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 10 минут составляет 14,36 мм. Диэлектрическая проницаемость 81, вязкость 1·10^{-3} Па·с, форма частиц цилиндрическая.

Вариант 4

4.1. Золь $Fe(OH)_3$ получен методом гидролиза $FeC1_3$. Напишите формулу мицеллы, если считать, что стабилизатором золя является раствор хлорида железа (III).

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

4.3. 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 26,10 мН/м.

4.4. При адсорбции углекислого газа на саже с удельной поверхностью $73{,}7\cdot10^3$ м^2/ кг были получены следующие данные:

$P\cdot10^{-2}$, н/м^2	9,9	49,7	99,8	200,0
$\Gamma\cdot10^{2}$, моль/кг	7,27	15,90	20,67	23,17

Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой углекислого газа в плотном монослое.

4.5. Вычислить среднеквадратичный сдвиг частиц при броуновском движении эмульсии с радиусом $6{,}5\cdot10^{-6}$ м за 1 с, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с, температура 288 К.

4.6. Определите потенциал течения, если через пленку продавливается 42,4% водный раствор этилового спирта при давлении $p = 20\cdot10^{-3}$ Па. Удельная электропроводность раствора χ = 0,13 См·м$^{-1}$, относительная диэлектрическая проницаемость 41,3, вязкость $0{,}9\cdot10^{-3}$ Па·с, электрокинетический потенциал 16·мВ.

Вариант 5

5.1. 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.

5.2. Для определения поверхностного натяжения воды взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра, 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.

5.3. Вычислите поверхностное натяжение олеиновой кислоты, если коэффициент растекания её по воде равен $72{,}5\cdot10^{-3}$ Дж/м^2, межфазное натяжение составляет 0,016 Дж/м^2.

5.4. По уравнению Ленгмюра вычислите величину адсорбции азота на цеолите при давлении $p=1{,}5\cdot10^2$ н/м^2, если $\Gamma_\infty = 38{,}9\cdot10^{-3}$ кг/кг, $k = 0{,}156\cdot10^{-2}$.

5.5. Вычислите по среднеквадратичному сдвигу Δ частиц гуммигута постоянную Авогадро, если радиус частиц равен 0,212 мкм, а за время τ =1 мин частица переместилась на 0,65 мкм при 17^0 С. Вязкость среды $\eta = 1{,}1\cdot10^{-3}$ Па·с.

5.6. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности кварца по данным, полученным при исследовании электроосмотического переноса жидкости через кварцевую мембрану: сила тока $2\cdot10^{-3}$ А, объемная скорость раствора KCl, переносимого через мембрану 0,02 мл/с, удельная электропровод-

ность раствора $1{,}2\cdot10^{-2}$ См·м$^{-1}$, вязкость $2\cdot10^{-2}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

Вариант 6

6.1. 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?

6.2. 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 г/см^3 , плотность воды 0,997 г/см^3 .

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

6.4. По константам уравнения Ленгмюра $\Gamma_\infty = 18{,}2\cdot10^{-3}$ кг/кг и $k = 0{,}1\cdot10^{-2}$ м^2 рассчитайте величину адсорбции углекислого газа на активированном угле при давлении газа, равном $4\cdot10^3$ н/м^2.

6.5. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц дыма оксида цинка при радиусе $r = 2\cdot10^{-6}$м; вязкость воздуха $\eta = 1{,}7\cdot10^{-3}$ Па·с, температура 283 К.

6.6. Какова молекулярная масса натурального каучука, если при его растворении в бензоле характеристическая вязкость $[\eta]$ оказалось равной 0,126 м^3/кг, константы уравнения Марка - Гувинка $K = 5\cdot10^{-5}$ и α =0,67?

Вариант 7

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

7.2. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 75 % (массовых) и дисперсностью D = 2 мкм$^{-1}$ при температуре 313 К. Плотность бензола при этой температуре равна 0,858 г/см^3, поверхностное натяжение σ = 32,0 мДж/м^2, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma/dT$ = 0,13 мДж/(м^2 К).

7.3. 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.

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

$C \cdot 10^3$, кг/м^3	2,5	5,0	7,5	10,0
$Г \cdot 10^3$, кг/кг	2,00	3,75	5,50	7,50

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

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

7.6. Рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрического метода: характеристическая вязкость$[\eta] = 0{,}15$; константы уравнения Марка - Гувинка $K = 4{,}53 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0{,}74$.

Вариант 8

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

8.2. Золь $Cd(OH)_2$ получен смешением равных объемов растворов $CdCl_2$ и NaOH. Написать формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если частицы движутся к аноду?

8.3. Вычислите краевой угол, образованный формамидом на поверхности желатинового геля, если работа адгезии составляет 48,7 мДж/м^2. Поверхностное натяжение формамида равно 38,2 мДж/м^2.

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

$C \cdot 10^{5}$, моль/л	1	2	4	7	10	15	20	25
$Г \cdot 10^3$, кг/кг	0,78	0,86	1,00	1,17	1,30	1,47	1,60	1,70

Рассчитайте удельную поверхность порошка стали, принимая площадь одной молекулы стеариновой кислоты в насыщенном монослое 0,20 нм^2.

8.5. Среднеквадратичное значение проекции сдвига частицы гидрозоля 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.

8.6. Определите молекулярную массу поливинилацетата в хлороформе, используя следующие данные: $[\eta] = 0{,}340$; константы уравнения Марка - Гувинка $K = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0{,}71$.

Вариант 9

9.1. 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 мДж/м^2.

Температурный коэффициент $d\sigma/dT = -0{,}13$ мДж/(м^2·К)

9.2. Золь сернокислого бария получен смешением равных объемов растворов $Ba(NO_3)_2$ и H_2SO_4. Написать формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к катоду?

9.3. Коэффициент растекания хлорбензола на поверхности воды при 20^0С составляет 2,3 мДж/м^2. Рассчитайте межфазное натяжение на границе двух жидкостей, принимая значения поверхностных натяжений воды и хлорбензола соответственно 71,96 и 35,97 мДж/м^2.

9.4. 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 кмоль/м^3.

9.5. Определите проекцию среднего сдвига Δ для частиц гидрозоля за время 10 с, если радиус частиц 0,05 мкм, температура опыта 293 К, вязкость среды $1\cdot10^{-3}$ Па·с.

9.6. Вычислите скорость истечения вязкой жидкости из вискозиметра через капилляр, длина которого l = 0,05 м, радиус r = $25\cdot10^{-5}$м, под давлением Р=980 Па. Вязкость жидкости $\eta = 5\cdot10^{-3}$Па·с.

Вариант 10

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

10.2. Золь $Al(OH)_3$ получен смешением равных объемов растворов $A1C1_3$ и NaOH. Написать формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы движутся к аноду?

10.3. 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 мН/м.

10.4. Вычислите адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела водного раствора с воздухом при 0^0 С и концентрации C = 0,1 кмоль/м^3, если константы уравнения Шишковского в этом случае составляют b=0,22, a=0,0165. Поверхностное натяжение воды равно 75,49 мН/м.

10.5. Определите высоту, на которой после установления диффузионно - седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля SiO_2 уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц: а) 0,2 нм$^{-1}$; б) 0,1 нм$^{-1}$; в) 0,01 нм$^{-1}$. Плотность SiO_2 2,7 г/см^3, плотность воды 1 г/см^3, температура 298 К.

10.6. Определите вязкость машинного масла, если через капилляр длиной 6см и диаметром 1 мм оно протекает со скоростью $2{,}04\cdot10^{-3}$ см^3/с, под давлением в 100 Па.

Рябухова Татьяна Олеговна

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Ответственный за выпуск Рябухова Т.О.
Оригинал-макет Рябухова Т.О.

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать RISO.
Объем 3 печ.л. Тираж 50 экз. Заказ № _____.

413100, Россия, Саратовская область г. Энгельс, пл. Свободы, 17
ЭТИ (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А.