

УНИВЕРСИТЕТЫ РОССИИ

В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева,
Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ



Уральский
федеральный
университет

Юрайт
издательство
biblio-online.ru

**В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева,
Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева**

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

Рекомендовано методическим советом УрФУ в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по направлениям подготовки «Химическая технология», «Биотехнология», «Энерго– и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Пожарная безопасность», «Техносферная безопасность»

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

**Москва ■ Юрайт ■ 2019
Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета**

УДК 544.7(075.8)

ББК 24.6я73

М26

Авторский коллектив — сотрудники кафедры физической и коллоидной химии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина:

Марков Вячеслав Филиппович — доктор химических наук, профессор;

Алексеева Татьяна Анатольевна — кандидат химических наук, доцент;

Брусницына Людмила Александровна — доцент, кандидат химических наук;

Маскаева Лариса Николаевна — доктор химических наук, профессор.

Рецензенты:

кафедра химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов Уральского государственного лесотехнического университета (заведующий кафедрой — кандидат технических наук, профессор *Юрьев Ю. Л.*);

Зуев М. Г. — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Марков, В. Ф.

М26 Коллоидная химия. Примеры и задачи : учеб. пособие для вузов / В. Ф. Марков [и др.] ; под науч. ред. В. Ф. Маркова. — М. :2019. ;
Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 186 с. — Серия : Университеты России.

ISBN 978-5-534-02639-9 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1922-0 (Изд-во Урал. ун-та)

Серия «Университеты России» позволит высшим учебным заведениям нашей страны использовать в образовательном процессе учебники и учебные пособия по различным дисциплинам, подготовленные преподавателями лучших университетов России и впервые опубликованные в издательствах университетов. Все представленные в этой серии учебники прошли экспертную оценку учебно-методического отдела издательства и публикуются в оригинальной редакции.

В пособии изложены основные разделы коллоидной химии: количественные характеристики, образование, строение лиофильных и лиофобных дисперсных систем, их молекулярно-кинетические и оптические свойства, седиментационный анализ, адсорбция, смачивание, капиллярные и электрокинетические явления, кинетика коагуляции. Каждый раздел содержит основные теоретические положения, примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельной проработки.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным специальностям.

УДК 544.7(075.8)

ББК 24.6я73



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-02639-9

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1922-0

(Изд-во Урал. ун-та)

© Марков В. Ф., Алексеева Т. А., Брусницына Л. А.,
Маскаева Л. Н., 2015

© Уральский федеральный университет, 2015

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Коллоидная химия – это наука о физико-химических свойствах дисперсных систем и поверхностных явлениях. Вследствие исключительно большой роли коллоидных систем и коллоидно-химических процессов в различных областях техники и человеческой деятельности и благодаря накоплению теоретического и практического материала, она выделилась в самостоятельную научную дисциплину. Объектами ее изучения являются гетерофазные системы, в которых одна из фаз находится в высокодисперсном (раздробленном) состоянии.

Трудно назвать какую-либо сферу человеческой деятельности, в которой бы не использовались коллоидные системы или коллоидные процессы. Поверхностные явления (смачивание, адгезия, адсорбция, коагуляция, седиментация и др.) лежат в основе таких процессов химической технологии, как измельчение, гранулирование, сушка, фильтрация, флотация, спекание, склеивание, крашение. К наиболее распространенным дисперсным системам относят дымы и туманы, эмульсии, пены, суспензии, порошки, пыли, гели. Дисперсными системами являются продукты питания, лекарства, биологические ткани. В мире каждый год производится сотни миллионов тонн дисперсных веществ и материалов. Знание закономерностей, присущих дисперсным системам, необходимо не только для оптимизации технологических процессов, но и при получении материалов с заданными свойствами, а также при решении задач охраны окружающей среды.

Учебное пособие предназначено для студентов, изучающих дисциплины «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Авторы разработали пособие, отвечающее современным требованиям и способствующее организации как аудиторной, так и самостоятельной работы студентов.

В основу пособия вошли задачи, составленные крупным ученым в области коллоидной химии профессором С. Г. Мокрушиным (1896–1986), основателем на Урале коллоидно-химической школы по исследованию поверхностных явлений и ламинарных системах, условий образования и устойчивости тонких и ультратонких твердофазных пленок на межфазных границах (см.: Задачи по физико-химии коллоидно-дисперсных систем и поверхностных явлений. Свердловск : Изд-во УПИ им. С. М. Кирова. Вып. 1–8. 1954–1978).

Пособие дополнено задачами, составленными авторами с использованием экспериментальных данных из оригинальных статей и монографий, а также изложенными в задачниках, приведенных в перечне используемой литературы. Авторы стремились, чтобы основные вопросы коллоидной химии нашли отражение в приведенных соответствующих задачах.

Сборник состоит из 10 разделов, содержащих более 250 задач. В начале каждого раздела приведен краткий теоретический материал, в котором большое внимание уделяется вопросам, которые недостаточно полно описаны в учебниках, приведены основные формулы для расчетов, а также примеры решения типовых задач. Далее по каждой теме представлены задачи для самостоятельного решения студентами при выполнении ими домашних заданий.

1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1.1. Определение размера частиц и удельной поверхности

Дисперсные системы всегда гетерогенные (гетерофазные). Они состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Объектам изучения коллоидной химии присущи два основных признака:

- 1) гетерогенность или многофазность (качественный признак).
- 2) дисперсность (количественный признак) определяется размерами частиц в трех измерениях.

Основные характеристики, используемые для описания дисперсных систем:

1. Характеристический размер частиц – a ; [м].

Для сферических частиц это диаметр сферы d , для кубических – ребро куба l .

2. Дисперсность (раздробленность) D – это величина, обратная наименьшему размеру частиц.

$$D = \frac{1}{a} \left[\text{м}^{-1} \right]. \quad (1.1)$$

3. Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ – это межфазная поверхность ($S_{1,2}$), приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы (V) или ее массы (m).

$$S_{\text{уд}}^V = \frac{S_{1,2}}{V} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \frac{1}{\text{м}} \right], \quad S_{\text{уд}}^m = \frac{S_{1,2}}{m} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right]. \quad (1.2)$$

Рассмотрим, как определяется удельная поверхность: если система состоит из n частиц, то

$$S_{\text{уд}}^V = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{S_{\text{ч-цы}} \cdot n}{V_{\text{ч-цы}} \cdot n} = \frac{S_{\text{ч-цы}}}{V_{\text{ч-цы}}}, \quad (1.3)$$

$$S_{\text{уд}}^m = \frac{S_{1,2}}{m} = \frac{S_{\text{ч-цы}} \cdot n}{m_{\text{ч-цы}} \cdot n} = \frac{S_{\text{ч-цы}}}{m_{\text{ч-цы}}} = \frac{S_{\text{ч-цы}}}{V_{\text{ч-цы}} \cdot \rho_{\text{ч-цы}}} = \frac{S_{1,2}}{V_{\text{ДФ}} \cdot \rho_{\text{ДФ}}} = \frac{S_{\text{уд}}^V}{\rho_{\text{ДФ}}}. \quad (1.4)$$

Для кубических частиц $S_{\text{уд}}^V = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D$.

Для сферы $S_{\text{уд}}^V = \frac{\pi \cdot d^2}{\frac{1}{6}\pi \cdot d^3} = \frac{6}{d} = 6D$.

В общем виде $S_{\text{уд}}^V = \frac{k}{d} = k \cdot D$, где k – коэффициент формы, тогда

$$S_{\text{уд}}^m = \frac{k}{d \cdot \rho} = \frac{k \cdot D}{\rho}. \quad (1.5)$$

Коэффициенты формы для сферических, кубических частиц $k = 6$, для пленок $k = 2$, для волокон $k = 4$.

С увеличением дисперсности или уменьшением размера частиц возрастает удельная поверхность.

1.2. Методы получения дисперсных систем

Для получения дисперсных систем используют две группы методов: диспергационные и конденсационные (табл. 1.1).

Диспергирование – метод получения дисперсных систем путем измельчения или дробления конденсированного тела.

Конденсация – метод получения дисперсных систем за счет объединения или агрегатирования молекул, или ионов вещества.

Методы получения дисперсных систем

Получение дисперсных систем	
Диспергирование	Конденсация
Механическое диспергирование: выветривание горных пород, растирание в ступке, шаровая мельница, коллоидная мельница)	Физическая конденсация молекул: – из паров
Ультразвуковое диспергирование	– при замене растворителя
Распыление в электрической дуге	Химическая конденсация: – реакции осаждения, обмена, гидролиза, окисления – восстановления;
Пептизация: переход нерастворимых частиц почв, грунтов в природные воды (пригоден только для свежеприготовленных осадков)	– образование туманов, облаков, нерастворимых частиц в атмосфере и природных водах

Дробление веществ до частиц малых размеров требует большой затраты работы, так как поверхность раздела между фазами в таких системах весьма велика. Однако с помощью механических методов диспергирования даже в присутствии стабилизаторов практически невозможно получение частиц с размерами менее 100 нм. В случае диспергирования одной жидкости в другой (несмешивающейся с первой) процесс называется **эмульгированием**. И в этом случае требуется почти обязательное присутствие в системе веществ – эмульгаторов, стабилизирующих ее дисперсный состав (поверхностно-активных веществ, полимеров, порошков). Таким образом, обычно получают частицы радиусом не меньше 500 нм.

Более высокая дисперсность системы может быть достигнута при использовании методов, основанных на агрегации атомов и молекул, т. е. методов конденсации. Именно эти методы чаще всего используются для получения истинно-коллоидных растворов.

Образование дисперсных систем при использовании конденсационных методов происходит в результате либо гетерогенного зарождения, когда возникновение новой фазы осуществляется

на уже имеющихся поверхностях (стенках сосуда, частицах постоянных веществ – ядрах конденсации), либо на поверхностях зародышей, возникающих самопроизвольно в гомогенной среде.

Зародыши в этом случае могут возникать лишь при определенном критическом пересыщении раствора.

Степень пересыщения

$$\gamma = P/P_s \text{ или } \gamma = c/c_s,$$

где P – давление пересыщенного пара; P_s – давление насыщенного пара; c – концентрация в пересыщенном растворе; c_s – концентрация в насыщенном растворе.

Критическая степень пересыщения связана с критическим радиусом $r_{\text{кр}}$ следующим соотношением:

$$\ln \gamma_{\text{кр}} = \frac{2\sigma V_M}{RT r_{\text{кр}}}. \quad (1.6)$$

Самопроизвольное возникновение ядер конденсации зависит от многих причин: химических свойств реагирующих веществ, от характера ассоциации атомов и молекул, вязкости среды, температуры и др.

Процесс образования дисперсной фазы при конденсации имеет две основные стадии:

- 1) возникновение центров конденсации;
- 2) рост зародышей.

Дисперсность получаемых коллоидных систем зависит от соотношения скорости образования зародышей (v_1) и скорости их роста (v_2). При малой скорости образования зародышей ($v_1 < v_2$), в системе образуется небольшое число достаточно крупных частиц. Если же скорость возникновения зародышей велика, а скорость их роста мала ($v_1 > v_2$) в системе, наоборот, возникает большое число мелких частиц. В этом случае образуются высокодисперсные золи, размер частиц в которых позволяет отнести их к коллоидным растворам.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.1.

Методом механического диспергирования 5 г толуола в 1 л воды получена дисперсная система с частицами толуола шарообразной формы с радиусом $2,5 \cdot 10^{-7}$ м. Плотность толуола равна $0,867 \text{ г/см}^3$.

Решение:

1. Определяем дисперсность системы D и удельную поверхность $S_{\text{уд}}$.

$$D = \frac{1}{a} \text{ для шарообразной частицы } a = 2r, \text{ т. е.}$$

$$D = \frac{1}{a} = \frac{1}{2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1},$$

$$S_{\text{уд}}^V = 6D = 6 \cdot 2 \cdot 10^6 = 12 \cdot 10^6 \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3},$$

$$S_{\text{уд}}^m = \frac{6D}{\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^6}{0,867 \cdot 10^3} = 13,8 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}.$$

Плотность переведем в систему СИ:

$$\rho = 0,876 \text{ г/см}^3 = 0,876 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

2. Рассчитываем параметры шарообразной частицы толуола.

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \left(2,5 \cdot 10^{-7} \right)^3 = 6,54 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3,$$

$$S_0 = 4\pi \cdot r^2 = 4 \cdot 3,14 \left(2,5 \cdot 10^{-7} \right)^2 = 7,85 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2,$$

$$m_0 = \rho \cdot V = 0,867 \cdot 10^3 \cdot 6,54 \cdot 10^{-20} = 5,67 \cdot 10^{-17} \text{ кг}.$$

3. Рассчитываем общую поверхность частиц S и число частиц N в дисперсной системе.

И с п о с о б. $S = S_{\text{уд}}^V \cdot V$, где V – объем всех частиц,

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,876 \cdot 10^3} = 5,767 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3,$$

тогда $S = S'_{\text{уд}} \cdot V = 12 \cdot 10^6 \cdot 5,767 \cdot 10^{-6} = 69,2 \text{ м}^2$.

Число частиц определим, как объем всех частиц разделим на объем одной частицы $N = \frac{V}{V_0} = \frac{5,767 \cdot 10^{-6}}{6,54 \cdot 10^{-20}} = 8,82 \cdot 10^{13} \text{ шт.}$

П с п о с б. Число частиц определим, как массу всех частиц разделим на массу одной частицы

$$N = \frac{m}{m_0} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5,67 \cdot 10^{-17}} = 8,82 \cdot 10^{13} \text{ шт.}$$

$$S = N \cdot S_0 = 8,82 \cdot 10^{13} \cdot 7,85 \cdot 10^{-13} = 69,2 \text{ м}^2.$$

Пример 1.2.

Дисперсность частиц коллоидного золота равна 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков, определите, какую поверхность $S_{\text{общ}}$ они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

1. Поскольку $S'_{\text{уд}} = \frac{S_{1,2}}{V}$, то общая поверхность частиц коллоидного золота равна $S_{1,2} = S'_{\text{уд}} \cdot V$.

2. Удельная поверхность кубических частиц: $S'_{\text{уд}} = 6D$.

3. Объем золь золота связан с массой золь: $V = m/\rho$.

Тогда $S_{1,2} = \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{19,6 \cdot 10^3} = 30,61 \text{ м}^2$.

Пример 1.3.

Коллоидные частицы золота имеют дисперсность $D = 108 \text{ м}^{-1}$. Какой длины (L) будет нить, если 1 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота составляет $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

1. Длина нити золота равна произведению количества кубиков золота (n) на длину ребра одного кубика: $L = n \cdot l$.

2. Длина ребра кубика обратно пропорциональна дисперсности: $l = 1/D$.

3. Число частиц золя равно общему объему золя $V_{\text{общ}}$, деленному на объем одного кубика золота $V_{\text{куб}}$: $n = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{куб}}}$.

4. Общий объем золя равен: $V_{\text{общ}} = \frac{m}{\rho}$.

5. Объем одного кубика золота равен: $V_{\text{куб}} = l^3$.

6. Тогда длина нити золота будет равна:

$$L = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{куб}}} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^3} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^2} = \frac{m}{\rho} \cdot D,$$

$$L = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{19,6 \cdot 10^3} \cdot (10^8)^2 = 5,1 \cdot 10^8 \text{ м} = 5,1 \cdot 10^5 \text{ км}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1.1. Массовая концентрация мучной пыли в воздухе рабочих зон помещения мукомольных предприятий составляет $4,2 \text{ мг/м}^3$. Определить численную концентрацию мучной пыли, если средний диаметр частиц составляет $3,7 \text{ мкм}$, а их плотность равна $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

1.2. Суспензия кварца содержит сферические частицы, причем 30 % объема приходится на частицы, имеющие радиус $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, а объем остальных – на частицы радиуса $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Какова удельная поверхность кварца?

1.3. Приняв, что в золе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $l = 4 \cdot 10^{-8}$ м, определите, сколько коллоидных частиц может получиться из $1 \cdot 10^{-4}$ кг серебра. Вычислите суммарную поверхность полученных частиц и рассчитайте поверхность одного кубика серебра с массой $1 \cdot 10^{-4}$ кг. Плотность серебра равна $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.4. Золь ртути состоит из шариков диаметром $1 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 1 г ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.5. Вычислите удельную поверхность гидрозоля сульфида мышьяка As_2S_3 , средний диаметр частиц которого равен $1,2 \cdot 10^{-7}$ м, а плотность равна $3,43 \cdot 10^3$ кг/м³. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

1.6. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина плотностью $2,5 \cdot 10^3$ кг/м³, состоящей из шарообразных частиц со средним диаметром $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

1.7. Найдите удельную поверхность угля, применяемого в современных топках для пылевидного топлива, если известно, что угольная пыль предварительно просеивается через сито с отверстиями $7,5 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля равна $1,8 \cdot 10^3$ кг/м³. Систему считайте монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

1.8. Удельная поверхность суспензии селена составляет $5 \cdot 10^5$ м⁻¹. Найдите общую поверхность частиц 3 г суспензии. Плотность селена равна $4,28 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.9. Вычислите удельную поверхность 1 кг угольной пыли с диаметром частиц, равным $8 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля равна $1,8 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.10. Вычислите суммарную площадь поверхности 2 г платины, раздробленной на правильные кубики с длиной ребра $1 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность платины равна $21,4 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.11. Вычислите суммарную площадь поверхности 1 г золота, раздробленного на правильные кубики с длиной ребра $5 \cdot 10^{-9}$ м. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.12. Золь ртути состоит из шариков диаметром $6 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из $0,5$ см³ ртути?

1.13. Допуская, что в коллоидном растворе золота каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $2 \cdot 10^{-8}$ м, рассчитайте: а) число частиц в 1 г золя золота; б) общую площадь поверхности частиц золота. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.14. Дисперсность золя ртути составляет $1,6 \cdot 10^7$ м⁻¹. Рассчитайте: а) суммарную поверхность частиц 1 г ртути; б) общее число частиц в растворе при дроблении 0,1 г ртути. Примите, что частицы золя ртути имеют сферическую форму. Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.15. Дисперсность частиц 2 г коллоидного золота составляет $5 \cdot 10^7$ м⁻¹. Принимая форму частиц в виде кубиков, определите, какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.16. Золь ртути состоит из сферических частиц диаметром $d = 6 \cdot 10^{-6}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 2,5 см³ ртути?

1.17. Вычислите суммарную поверхность 250 г угольной пыли с диаметром частиц, равным $6 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля равна $1,8 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.18. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина (плотность равна $2,5 \cdot 10^3$ кг/м³), если шарообразные частицы суспензии имеют дисперсность $2 \cdot 10^6$ м⁻¹. Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

1.19. Золь ртути состоит из шариков радиусом $3 \cdot 10^{-7}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 300 г ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.20. При изготовлении эмульсии масла в воде диаметр капель при машинном перемешивании составляет $4 \cdot 10^{-6}$ м, а при ручном взбалтывании $2 \cdot 10^{-5}$ м. Найдите, во сколько раз удельная площадь поверхности эмульсии масла при машинном перемешивании больше, чем при ручном взбалтывании. Плотность масла равна $0,8 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.21. Какой длины будет нить золота, если 50 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³. Длина ребра кубика золота составляет $4 \cdot 10^{-7}$ м.

1.22. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля, если его удельная поверхность равна $8,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а плотность $\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$.

1.23. Какова общая поверхность 5 кг угля, если средний радиус частиц равен $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}$? Плотность угля составляет 1800 кг/м^3 .

1.24. Рассчитайте удельную объемную и удельную массовую поверхность 5 г эмульсии бензола в воде дисперсностью $D = 2 \text{ мкм}^{-1}$ при температуре 313 К. Плотность бензола при этой температуре равна $0,858 \text{ г/см}^3$.

1.25. Дана дисперсная система с массой дисперсной фазы m , плотностью дисперсной фазы ρ , с частицами дисперсной фазы определенной формы и размера: r – радиус шара, l – длина ребра куба (варианты заданий приведены в табл. 1.2).

1. Рассчитайте дисперсность системы D и удельную поверхность $S_{\text{уд}}$.

2. Рассчитайте параметры частицы дисперсной фазы: объем V_0 , поверхность S_0 , массу m_0 .

3. Рассчитайте общую поверхность всех частиц S и число частиц N в дисперсной системе.

Т а б л и ц а 1.2

Варианты заданий

Вариант	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Форма частиц	r (l), м	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	m , кг
1	Сера	Вода	Куб	$2 \cdot 10^{-8}$	2,07	1
2	Платина	Вода	Куб	$4 \cdot 10^{-8}$	21,4	2
3	Пыль угольная	Воздух	Шар	$8 \cdot 10^{-5}$	1,8	10
4	Бензол	Вода	Шар	$8 \cdot 10^{-7}$	0,86	5
5	Ртуть	Вода	Шар	$6 \cdot 10^{-8}$	13,55	4
6	Пыль мучная	Воздух	Шар	$5 \cdot 10^{-5}$	0,82	8
7	Платина	Вода	Куб	$9 \cdot 10^{-9}$	21,4	6
8	Серебро	Вода	Куб	$4 \cdot 10^{-8}$	10,5	0,1

О к о н ч а н и е т а б л . 1.2

Вари- ант	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Форма частиц	r (I), м	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	m , кг
9	Вода	Воздух	Шар	$2 \cdot 10^{-7}$	0,997	5
10	Сера	Вода	Куб	$1 \cdot 10^{-7}$	2,07	3
11	Ртуть	Воздух	Шар	$2 \cdot 10^{-7}$	13,55	0,5
12	Золото	Вода	Куб	$4 \cdot 10^{-9}$	19,3	1
13	Масло растительное	Вода	Шар	$4 \cdot 10^{-6}$	0,92	4
14	Ртуть	Вода	Шар	$8 \cdot 10^{-8}$	13,55	2
15	Пудра сахарная	Воздух	Шар	$6 \cdot 10^{-5}$	0,85	5
16	Толуол	Вода	Шар	$2 \cdot 10^{-6}$	0,87	0,8
17	Серебро	Вода	Куб	$5 \cdot 10^{-8}$	10,5	7
18	Камфара	Вода	Шар	$1 \cdot 10^{-6}$	0,99	1
19	Пыль угольная	Воздух	Куб	$6 \cdot 10^{-5}$	1,8	8
20	Золото	Вода	Шар	$8 \cdot 10^{-9}$	19,3	2
21	Селен	Вода	Шар	$2,8 \cdot 10^{-7}$	4,28	0,3
22	Глина	Вода	Шар	$5,6 \cdot 10^{-6}$	2,7	0,04
23	AgCl	Вода	Шар	$3 \cdot 10^{-6}$	5,6	2
24	Al ₂ O ₃	Вода	Шар	$2,9 \cdot 10^{-9}$	4	0,2
25	Ag ₂ S ₃	Вода	Шар	$6 \cdot 10^{-8}$	3,43	1

2. ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТНОСТИ

2.1. Природа поверхностной энергии. Поверхностное натяжение

Наиболее важной характеристикой поверхности является поверхностное натяжение σ .

Поверхностное натяжение – это избыточная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности:

$$\sigma = \frac{\Delta G}{S} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]. \quad (2.1)$$

Физическая природа поверхностного натяжения в нескомпенсированности поля межмолекулярных сил на межфазных поверхностях.

Поверхностное натяжение характеризует различия в интенсивности межмолекулярных взаимодействий граничащих фаз. Чем сильнее межмолекулярные связи в веществе, тем больше поверхностное натяжение на его межфазной поверхности.

С термодинамической точки зрения, поверхностное натяжение определяется частной производной от любого термодинамического потенциала по величине площади межфазной поверхности при постоянстве других параметров. Используя потенциал Гиббса (G), можно записать

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p, T, n_i}, \quad (2.2)$$

где p – давление; T – температура; n_i – число молей компонентов.

Поверхностная энергия является частью свободной энергии системы в целом. В самопроизвольных процессах эта энергия может быть снижена либо за счет уменьшения площади поверхности и изменения ее формы, либо за счет снижения поверхностного натяжения.

2.2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз между жидкостью и газом определяют следующие факторы: химическая природа вещества, температура, природа граничащих фаз, наличие примесей, заряд поверхности, кривизна поверхности жидкости.

Энергия межмолекулярных взаимодействий зависит от температуры, а значит, имеет выраженную температурную зависимость.

Взаимосвязь поверхностного натяжения, температуры и полной поверхностной энергии (внутренней энергии поверхностного слоя) U_s выражается уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p, \quad (2.3)$$

где $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$ – температурный коэффициент поверхностного натяже-

ния, измеряемый в $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \right]$.

Для многих однокомпонентных жидкостей зависимость $\sigma = f(T)$ близка к линейной (рис. 2.1). При линейном характере этой зависимости производная $a = d\sigma/dT$ для данного вещества имеет постоянное значение вплоть до критической температуры T_c , при которой $\sigma = 0$.

Для многих веществ температурные коэффициенты поверхностного натяжения находятся в диапазоне от $-0,1$ до $0,2$ мДж/(м² · К).

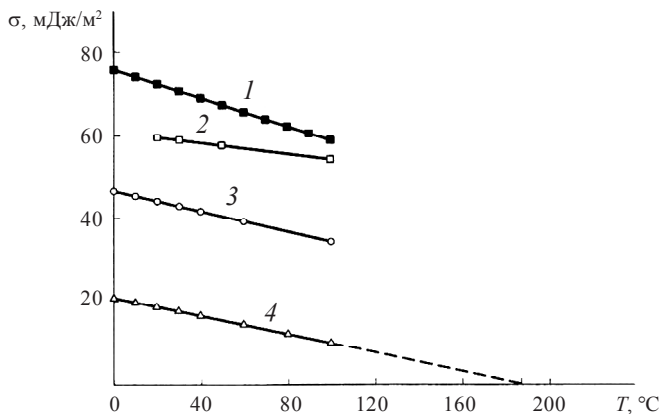


Рис. 2.1. Зависимость поверхностного натяжения жидкостей от температуры: вода (1), глицерин (2), нитробензол (3), гексан (4).

Пересечение пунктирной линии с осью абсцисс определяет критическую температуру гексана T_c .

С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается, а теплота образования единицы площади поверхности увеличивается. Это объясняется тем, что с повышением температуры расстояние между молекулами в жидких телах увеличивается, и соответственно равнодействующая межмолекулярных сил (и, следовательно, поверхностное натяжение) уменьшается. С помощью температурного коэффициента можно определить поверхностное натяжение при любой температуре, если известно значение поверхностного натяжения при какой-то температуре, т. е.

$$\sigma_T = \sigma_0 + \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) \Delta T, \quad (2.4)$$

где $\Delta T = T - T_0$.

Появление кривизны поверхности из-за стремления системы к минимуму поверхностной энергии ведет не только к изменению площади межфазной поверхности, но и к появлению избыточного давления внутри фаз. Взаимосвязь между избыточным внутренним

давлением в теле и кривизной его поверхности выражается уравнением Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV}. \quad (2.5)$$

Или для сферической поверхности радиусом r

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2.6)$$

Искривление поверхности вызывает повышение или понижение давления в фазе по сравнению с плоской поверхностью фазы такого же химического состава. Очевидно, что это приводит к изменению термодинамических параметров вещества, которые определяют его физические свойства и реакционную способность. Понятие **термодинамическая реакционная способность** вещества характеризует его способность изменять химический или фазовый состав, т. е. вступать в химическую реакцию или переходить в новую фазу (например, испаряться или конденсироваться, растворяться).

У тел с искривленной поверхностью меняется не только внутреннее давление, но и его свободная энергия

$$\Delta G = V\Delta p, \text{ или } \Delta G = \frac{2\sigma V_M}{r}. \quad (2.7)$$

Уравнение показывает, что приращение реакционной способности пропорционально $1/r$ – кривизне поверхности или дисперсности. Чем выше кривизна поверхности или дисперсность, тем выше ее влияние на реакционную способность.

При переходе из газообразного состояния в жидкое

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p_s}, \quad (2.8)$$

где p – давление пара над искривленной поверхностью; p_s – давление пара над плоской поверхностью.

Тогда уравнение, записанное для сферической поверхности, называется уравнением капиллярной конденсации Кельвина (Томсона):

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_M}{rRT}. \quad (2.9)$$

Из анализа данного уравнения можно сделать вывод о том, что при положительной кривизне жидкости (капля в невесомости или на поверхности твердого тела при отсутствии или неполной смачиваемости) над ней создается повышенное по сравнению с плоской поверхностью давление пара, т. е. испаряется больше жидкости. При отрицательной кривизне (жидкость, смачивающая капилляр) количество испарившейся жидкости в равновесии с ее паром будет меньше по сравнению с плоской поверхностью; иными словами, конденсация будет происходить при меньшем давлении паров.

При появлении кривизны поверхности и увеличении степени дисперсности уменьшается и температура фазовых переходов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 2.1.

При конденсации тумана, состоящего из капель кадмия, образовалось $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ 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:

$$\Delta G = \sigma \cdot S.$$

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

$$S_{\text{уд}}^V = \frac{S}{V} = 6D,$$

тогда поверхность капель тумана $S = 6D \cdot V$.

Таким образом $\Delta G = \sigma \cdot S = \sigma \cdot 6D \cdot V$, тогда дисперсность капель

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

$$\text{Диаметр капель } d = \frac{1}{D} = \frac{1}{1,24 \cdot 10^6} = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Пример 2.2.

Рассчитать давление насыщенных паров над каплями воды с дисперсностью $0,1 \text{ нм}^{-1}$ при 293 К . Давление над плоской поверхностью при этой температуре составляет 2338 Па , $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $72,7 \text{ мДж/м}^2$, мольный объем $18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение:

Переведем все данные в систему СИ:

$$D = 0,1 \text{ нм}^{-1} = 0,1 \cdot (10^{-9} \text{ м})^{-1} = 10^8 \text{ м}^{-1},$$

$$\rho = 1 \text{ г/см}^3 = 10^3 \text{ кг/м}^3,$$

$$\sigma = 72,7 \text{ мДж/м}^2 = 72,7 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара выражается уравнением Кельвина (Томсона):

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_M}{rRT}.$$

$$\text{Радиус частицы } r = \frac{d}{2} = \frac{1}{2D} = \frac{1}{2 \cdot 10^8} = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_M}{rRT} = \pm \frac{2 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{0,5 \cdot 10^{-8} \cdot 8,31 \cdot 293} = \pm 0,21.$$

$$\left(+ \right) \frac{p}{p_s} = e^{0,21} = 1,23 \Rightarrow p = 1,23 \cdot 2338 = 2875 \text{ Па}.$$

$$\left(- \right) \frac{p}{p_s} = e^{-0,21} = 0,81 \Rightarrow p = 0,81 \cdot 2338 = 1895 \text{ Па}.$$

Пример 2.3.

В воздухе, содержащем пары воды, образуется туман при температуре 270 К. Степень пересыщения составляет 3,01. Поверхностное натяжение 73 мДж/м², мольный объем вещества в конденсированном состоянии 18 · 10⁻⁶ м³/моль. Рассчитать критический размер ядер конденсации и число молекул, содержащихся в них.

Решение:

Переведем данные в систему СИ: $\sigma = 73 \text{ мДж/м}^2 = 73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

$$\ln \gamma = \frac{2\sigma \cdot V_m}{RT \cdot r_{\text{кр}}}$$

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma \cdot V_m}{RT \cdot \ln \gamma} = \frac{2 \cdot 73 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 270 \cdot \ln 3,01} = 1,063 \text{ нм}$$

$$N = \frac{V_{\text{ядра}} \cdot N_A}{V_m} = \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot N_A}{3 \cdot V_m} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot (1,063 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} = 168.$$

Пример 2.4.

По экспериментальным данным (табл. 2.1) температурной зависимости поверхностного натяжения найти температурный коэффициент.

Т а б л и ц а 2.1

Температурная зависимость поверхностного натяжения

T, К	283	288	293	298	303
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	74,2	73,4	72,8	72,0	71,2

Решение:

По экспериментальным данным строим зависимость $\sigma = f(T)$, находим тангенс угла наклона (рис. 2.2). Это и будет температурный коэффициент поверхностного натяжения.

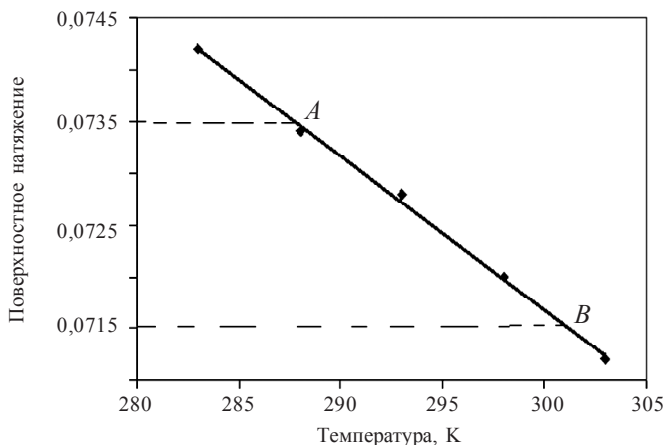


Рис. 2.2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры для определения температурного коэффициента

Температурный коэффициент поверхностного натяжения определяем по двум точкам на прямой A и B (тангенс угла наклона прямой):

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T_A - T_B} = \\ &= \frac{(0,0735 - 0,0715)}{(288 - 301)} = -0,00015 = -0,15 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

2.1. Во влажном воздухе образуется туман при температуре 271 К и коэффициенте пересыщения 4,22. Рассчитайте критический размер ядер конденсации и число молекул, содержащихся в них. Поверхностное натяжение воды составляет $74 \text{ мДж}/\text{м}^2$, мольный объем воды равен $18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

2.2. Рассчитайте избыточное давление в капле воды (за счет кривизны) с удельной поверхностью $3 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ при температуре 313 К, если поверхностное натяжение воды при 298 К составляет

71,96 мДж/м², а температурный коэффициент поверхностного натяжения воды $d\sigma/dT = -0,16$ мДж/(м² · К).

2.3. Рассчитайте давление насыщенных паров над каплями четыреххлористого углерода с дисперсностью 0,1 нм⁻¹ при температуре 293 К. Давление насыщенных паров четыреххлористого углерода над плоской поверхностью при этой температуре равно 13000 Па, плотность 1,593 г/см³, поверхностное натяжение 25,68 мДж/м².

2.4. Определите, насколько давление паров над каплями воды диаметром 0,2 мкм больше, чем давление паров над плоской поверхностью при температуре 298 К. Поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м², молярный объем 18,05 см³/моль.

2.5. По зависимости поверхностного натяжения (σ) от температуры определить температурный коэффициент поверхностного натяжения для ртути:

Температура, К	313	363	413	443
Поверхностное натяжение σ , Н/м	0,4797	0,4680	0,4564	0,4494

2.6. По зависимости поверхностного натяжения (σ) от температуры определить температурный коэффициент поверхностного натяжения для метанола и полную поверхностную энергию:

Температура, К	273	283	293	303	313
Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	24,5	23,5	22,6	21,8	20,9

2.7. По зависимости поверхностного натяжения от температуры определить графически температурный коэффициент поверхностного натяжения (σ) для бензола и полную поверхностную энергию:

Температура, К	353	363	373	383	393
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	20,28	19,16	18,02	16,85	15,71

2.8. Образование изморози наблюдается во влажном воздухе при температуре 273 К и коэффициенте пересыщения 4,37. Рассчитайте минимальный размер капель при конденсации и число молекул их составляющих. Поверхностное натяжение воды $73,8 \text{ мДж/м}^2$, мольный объем воды $18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

2.9. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом $3,5 \text{ см}^3$. Определите свободную поверхностную энергию аэрозоля, если дисперсность составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути равно $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

2.10. Сколько нужно затратить энергии, чтобы диспергировать $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ масла в виде тумана с дисперсностью частиц $1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$? Поверхностное натяжение масла $40,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

2.11. Определите свободную поверхностную энергию G_s 10 г тумана, если поверхностное натяжение равно $73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а дисперсность частиц составляет $4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. Плотность воды равна $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

2.12. Чему равна избыточная поверхностная энергия капли ртути диаметром $1,2 \text{ мм}$, если поверхностное натяжение на границе ртуть – воздух равно $473,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$?

2.13. Во сколько раз увеличится свободная поверхностная энергия системы при пептизации геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если при этом радиус частиц геля уменьшится от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$?

2.14. Во сколько раз уменьшится свободная поверхностная энергия водяного тумана, если при этом радиус его капель увеличится от $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ до $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$?

2.15. Во сколько раз изменится поверхностная энергия системы при пептизации золя $\text{Al}(\text{OH})_3$, если при этом радиус частиц изменился с 10^{-6} м до 10^{-9} м ?

2.16. Определите количество частиц, полученных в результате диспергирования $0,5 \text{ г}$ серебра, считая, что монодисперсные частицы сферические и их радиус 8 нм . Плотность серебра $10,5 \text{ г/см}^3$.

2.17. Определите свободную поверхностную энергию $0,004 \text{ кг}$ тумана, если поверхностное натяжение σ равно $73 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, а дисперсность частиц тумана $D = 5 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. Плотность воды 1000 кг/м^3 .

2.18. Как изменится свободная энергия при диспергировании частиц в золе при постоянной температуре, если радиус частиц изменится с $6 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-8}$ м?

2.19. При 273 К поверхностное натяжение гексана равно $21,31 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Определите поверхностное натяжение гексана при 313 К, если температурный коэффициент равен $-1,039 \cdot 10^{-4}$ Н/(м·К).

2.20. Определите поверхностное натяжение бензола при 293, 313 и 343 К, если температурный коэффициент равен $-0,13$ мДж/(м²·К). Полная поверхностная энергия постоянная и не зависит от температуры $U_s = 61,9$ мДж/м².

2.21. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом $2,5$ см³. Определите, на сколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составила 10 мкм⁻¹, а поверхностное натяжение ртути $0,473$ Дж/м².

2.22. Туман, состоящий из капелек кадмия, сконденсировался, при этом образовалось $12,5 \cdot 10^{-6}$ м³ жидкого кадмия, а свободная поверхностная энергия капелек уменьшилась на 530 Дж. Поверхностное натяжение жидкого кадмия при температуре конденсации равно $0,57$ Н/м. Вычислить дисперсность и размер (диаметр) капель жидкого кадмия.

2.23. Сколько нужно затратить энергии, чтобы диспергировать $1 \cdot 10^{-5}$ м² масла в виде тумана, дисперсность частиц которого равна 10^5 м⁻¹? Поверхностное натяжение масла составляет $40,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

2.24. По следующим данным вычислить полную поверхностную энергию для бензола и сделать вывод о зависимости полной поверхностной энергии от температуры:

Температура, К	363	383	413	433
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	19,16	16,85	14,45	11,29
Температурный коэффициент $(d\sigma)/(dT) \cdot 10^3$, Н/(м·К)	-0,113	-0,1155	-0,111	-0,108

2.25. По данным вычислить полную поверхностную энергию для CCl_4 и сделать вывод о зависимости полной поверхностной энергии от температуры:

Температура, К	313	463	503	523	633
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	24,41	7,28	3,56	1,93	1,2
Температурный коэффициент $(d\sigma)/(dT) \cdot 10^4$, Н/(м · К)	−0,12	−0,10	−0,09	−0,08	−0,07

3. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВОБОДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены непрерывным хаотическим движением молекул и атомов.

Ученые доказали, что коллоидные системы обладают молекулярно-кинетическими свойствами (табл. 3.1.). У каждого свойства есть количественная характеристика.

Т а б л и ц а 3.1

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Молекулярно-кинетические свойства при движении			
частиц дисперсной фазы под действием			молекул дисперсионной среды
молекул среды	градиента концентрации	силы тяжести	через полупроницаемую мембрану при концентрации
Броуновское движение	Диффузия	Седиментация	Осмоз
Средний сдвиг ($\overline{\Delta^2}$)	Коэффициент диффузии (Д)	Скорость седиментации ($U_{\text{сед}}$)	Осмотическое давление (π)

Эти свойства характерны в отношении коллоидных систем с жидкой и газовой дисперсионными средами.

3.1. Броуновское движение

Броуновское движение – это непрерывное беспорядочное движение частиц микроскопических и коллоидных размеров, не зату-

хающее во времени. Это движение тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость дисперсионной среды.

В 1905–1906 гг. Эйнштейн и Смолуховский предложили статистическую теорию, в основе которой лежит следующий постулат: броуновское движение совершенно хаотично, т. е. в нем наблюдается полная равноправность всех направлений.

Количественной характеристикой броуновского движения частиц дисперсной фазы принято считать средний сдвиг частицы за время τ , т. е. сдвиг – это изменение координаты частицы за определенный отрезок времени:

$$\overline{\Delta^2} = 2D \cdot \tau, \quad (3.1)$$

где D – коэффициент диффузии (т. е. то количество вещества, которое продиффундирует в единицу времени через единицу плоскости [$\text{м}^2/\text{с}$]); τ – время диффузии.

Эйнштейном установлена взаимосвязь коэффициента диффузии с температурой и размером частиц:

$$D = kT/B = RT/(N_A \cdot B), \quad (3.2)$$

где B – коэффициент трения.

Для сферических частиц согласно закону Стокса коэффициент трения

$$B = 6\pi \cdot \eta \cdot r, \quad (3.3)$$

где r – радиус частиц; η – динамическая вязкость.

Подставим уравнение Эйнштейна в уравнение Эйнштейна – Смолуховского и получим закон:

$$\overline{\Delta^2} = 2D\tau = \frac{2R \cdot T \cdot \tau}{N_A B} = \frac{R \cdot T \cdot \tau}{3N_A \pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{k \cdot T \cdot \tau}{3\pi \cdot \eta \cdot r}. \quad (3.4)$$

Таким образом, средний сдвиг частицы зависит от температуры, времени, радиуса, вязкости ($\overline{\Delta} = f(T, \tau, r, \eta)$).

3.2. Диффузия

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового движения.

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

Закон диффузии установил Фик по аналогии с законами переноса тепла и электричества:

$$dQ = -D \frac{dc}{dx} \cdot s \cdot d\tau, \quad (3.5)$$

где dQ – количество продиффундировавшего вещества; D – коэффициент диффузии; dc/dx – градиент концентрации; s – площадь, через которую идет диффузия; τ – продолжительность диффузии.

Минус перед правой частью уравнения стоит потому, что производная dc/dx отрицательна, т. к. с увеличением x концентрация уменьшается.

Часто для описания диффузии используется **удельный поток** – количество вещества, диффундирующее за единицу времени через сечение единичной площади:

$$I_{\text{диф}} = \frac{1}{s} \cdot \frac{dQ}{d\tau} = -D \cdot \frac{dc}{dx}. \quad (3.6)$$

Диффузионный поток характеризует количество вещества, переносимое в результате диффузии за единицу времени через сечение, равное единице площади.

3.3. Осмос

Осмос – это односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану при условии разности концентраций раствора по обе стороны мембраны.

При разделении двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (мембраной) возникает поток растворителя от меньшей концентрации вещества к большей, что приводит к выравниванию концентраций.

Равновесное осмотическое давление для растворов неэлектролитов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа по уравнению:

$$\pi = c \cdot R \cdot T, \quad (3.7)$$

где c – молярность раствора.

Для коллоидных систем можно записать

$$\pi = cRT = \frac{v}{N_A} RT = v \cdot k \cdot T. \quad (3.8)$$

Таким образом, осмотическое давление π увеличивается с ростом числа частиц. Осмотическое давление истинных растворов всегда больше, чем коллоидных, поскольку там больше атомов и молекул. Оно не зависит от природы и массы частиц и очень зависит от размера частиц.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем, например, коллоидных растворов, подобны аналогичным свойствам молекулярных растворов неэлектролитов. Однако у коллоидных растворов эти свойства выражены значительно слабее, т. к. при одной и той же массовой доле число частиц в коллоидном растворе значительно меньше, чем в истинном растворе.

Концентрации коллоидных растворов

1) Частичная или численная концентрация – это число отдельных частиц в единице объема дисперсной системы:

$$v = \frac{N}{V} \left[\frac{1}{\text{м}^3} \right],$$

где V – общий объем дисперсной системы; N – число частиц дисперсной фазы.

2) Молярно-объемная концентрация

$$C_{\text{чдф}} = \frac{n}{V},$$

где n – число молей частиц ДФ ($n = N/N_A$) [моль/м³], т. к. $N = \frac{m_{\text{ДФ}}}{m_i}$,

то $n = \frac{m_{\text{ДФ}}}{m_i \cdot N_A} = \frac{m_{\text{ДФ}}}{M_{\text{чдф}}}$, причем молярная масса частиц дисперсной

фазы $M_{\text{чдф}}$ не равна молярной массе вещества.

$m_{\text{ДФ}}$ и m_i – это масса всех частиц дисперсной фазы и одной частицы соответственно.

3) Объемно-массовая концентрация: $m_V = \frac{m_{\text{ДФ}}}{V}$ [кг/м³].

Рассмотрим взаимосвязь между концентрациями.

$$v = \frac{N}{V} = \frac{N / N_A}{V / N_A} = \frac{n N_A}{V} = c \cdot N_A,$$

$$v = \frac{N}{V} = \frac{m_{\text{ДФ}}}{m_i \cdot V} = \frac{m_V}{m_i}.$$

3.4. Седиментация

Образование дисперсных систем сопровождается увеличением свободной энергии системы. Следовательно, дисперсная система является принципиально термодинамически неустойчивой, т. е. рано или поздно должна самопроизвольно разрушиться. Поэтому речь может идти только об относительной термодинамической устойчивости дисперсных систем. **Относительная устойчивость** – это способность системы в течение определенного времени сохранять неизменными размеры частиц дисперсной фазы и их распределение в объеме системы. В этом плане различают **седиментационную (кинетическую) устойчивость**, т. е. устойчивость

к осаждению частиц дисперсной фазы, характеризующую способность противостоять действию силы тяжести, и агрегативную устойчивость, т. е. устойчивость к объединению частиц.

3.4.1. Диффузионно-седиментационное равновесие

Частицы дисперсной фазы в гравитационном поле оседают, если их плотность больше плотности дисперсионной среды, или всплывают, если их плотность меньше плотности дисперсионной среды. Следствием процесса седиментации является возникновение градиента концентраций частиц по высоте сосуда, приводящего к диффузии, направленной в сторону меньшей концентрации.

Сравнение седиментационного ($I_{\text{сед}}$) и диффузионного ($I_{\text{диф}}$) потоков позволяет установить, какой из процессов преобладает в данной дисперсной системе.

Для нахождения закона распределения частиц по высоте исходят из равенства потоков диффузии и седиментации ($I_{\text{сед}} = I_{\text{диф}}$), т. е. из условия диффузионно-седиментационного равновесия. Поток седиментации рассчитывают по уравнению

$$I_{\text{сед}} = u_{\text{сед}} \cdot v, \quad (3.9)$$

где $u_{\text{сед}}$ – линейная скорость седиментации; v – число частиц в единице объема (частичная концентрация).

Условием равномерного движения частицы является равенство силы тяжести и силы трения; последняя для сферической частицы радиуса r определяется по уравнению Стокса:

$$F = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot u_{\text{сед}}. \quad (3.10)$$

Скорость седиментации с учетом поправки на потерю в массе по закону Архимеда выразится уравнением

$$u_{\text{сед}} = \frac{mg}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, \quad (3.11)$$

где m – масса частицы; g – ускорение свободного падения; ρ и ρ_0 – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Диффузионный поток рассчитывают по уравнению Фика:

$$I_{\text{диф}} = -D \cdot \frac{dc}{dH} = -\frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \cdot \frac{dc}{dH}. \quad (3.12)$$

Здесь $\frac{dc}{dH}$ – градиент концентрации по высоте H .

Приравняв правые части уравнений (3.9) и (3.12), получают выражение диффузионно-седиментационного равновесия, называемое уравнением гипсометрического распределения частиц Лапласа – Перрена:

$$\begin{aligned} \ln \frac{v_0}{v} &= \frac{m \cdot g \cdot H}{k \cdot T} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} = \frac{V \cdot g \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}{k \cdot T} = \\ &= \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot g \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}{3k \cdot T}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

где v и v_0 – число частиц на высоте H и на исходном уровне соответственно.

Определение размеров частиц может быть проведено двумя методами: по измерению скорости седиментации и на основании исследования распределения частиц по высоте. Первый метод широко используется для грубодисперсных систем с размерами частиц более 10^{-6} м. На этом методе основан седиментационный анализ грубодисперсных систем.

Второй метод определения размеров частиц – по диффузионно-седиментационному равновесию – непригоден для грубодисперсных систем (там практически отсутствует поступательное броуновское движение). Для коллоидных систем (размеры частиц 10^{-7} – 10^{-9} м) этот метод в гравитационном поле практически не используется, так как здесь существенно преобладает тепловое движение частиц над седиментацией.

Расчет показывает, что частицы размером 10^{-7} – 10^{-9} м удерживаются тепловым движением во взвешенном состоянии. Их концентрация во всем объеме остается практически постоянной – такие системы седиментационно устойчивы.

Метод определения размеров частиц по диффузионно-седиментационному равновесию успешно используется с применением центробежного поля, при этом регулирование скорости вращения центрифуги позволяет применять этот метод в достаточно большом интервале размеров. Используя ультрацентрифугу, можно определять также молекулярную массу полимеров. Этот метод позволяет создавать ускорение до $(10^5-10^6) \cdot g$ и благодаря этому производить не только седиментацию коллоидных частиц, но и седиментационное разделение макромолекул разной массы.

Уравнение Сведберга позволяет определить радиус частицы при центрифугировании:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln(x/x_0)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}}, \quad (3.14)$$

где $\omega = \frac{U}{R}$ – угловая скорость вращения; $\omega = 2\pi \cdot n$, где n – число оборотов центрифуги; U – линейная скорость; R – радиус траектории центрифуги; x_0 и x – начальное расстояние частицы от центра вращения и конечное соответственно.

Также можно применять уравнение Сведберга – Николса

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x+a}{a}}{2(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot \tau}} = \frac{0,512}{n} \sqrt{\frac{\eta \lg \frac{x+a}{a}}{(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot \tau}}, \quad (3.15)$$

где a – расстояние от оси вращения до мениска золя; x – расстояние от мениска золя до фронта.

При возможности определяя концентрации золя в системе используют уравнение Сведберга – Ринде

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \sqrt{\frac{c_0}{c_1}}}{2(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot \tau}}, \quad (3.16)$$

где c_0, c_1 – концентрация золя в процентах ко времени τ_0 и τ_1 .

3.4.2. Основы седиментационного анализа

Седиментационный анализ является одним из распространенных методов исследования дисперсных систем (порошков, суспензий, эмульсий). Его целью является определение фракционного состава дисперсной фазы, т. е. разделение частиц по размерам на фракции, и ее удельной поверхности. Чем крупнее частицы дисперсной фазы, тем быстрее они оседают.

Для определения размера частиц суспензии преобразуют уравнение (3.11) на основании следующих соображений: при равномерном движении частицы скорость седиментации $u_{\text{сед}} = \frac{H}{\tau}$ (H – высота оседания, τ – время осаждения); масса сферической частицы радиуса r

$$m = V \cdot \rho = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho, \quad (3.17)$$

где V – объем сферической частицы.

Подставив приведенные выше выражения для $u_{\text{сед}}$ в уравнение (3.11), получим

$$u_{\text{сед}} = \frac{H}{\tau} = \frac{4}{3} \frac{\pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} = \frac{2r^2 g \cdot (\rho - \rho_0)}{9\eta}, \quad (3.18)$$

откуда

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}} \cdot \frac{H}{\tau}, \quad (3.19)$$

т. к. $u_{\text{сед}} = \frac{H}{\tau}$.

В уравнении (3.19) выражение

$$\sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}} = K \quad (3.20)$$

есть величина постоянная для данной системы и условий опыта (константа седиментации). Следовательно,

$$r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}. \quad (3.21)$$

Уравнения (3.10) и (3.21) справедливы лишь для твердых сферических частиц, движущихся равномерно с небольшой скоростью в среде, которую можно считать безграничной по отношению к падающей частице. Расстояние между падающими частицами должно быть велико, чтобы не было взаимодействия между ними и падение одних частиц не отражалось на скорости других; поэтому анализ ведут обычно в суспензиях с концентрацией не выше 1 % (мас.). Суспензия должна быть агрегативно устойчивой, т. е. частицы не должны коагулировать за время седиментации.

Реальные суспензии очень часто содержат частицы, сильно отличающиеся по форме от шарообразных. При исследовании таких суспензий с помощью седиментационного анализа радиус частиц, подсчитанный по уравнению (3.21), представляет собой радиус воображаемых шарообразных частиц из того же материала, оседающих с той же скоростью, что и частицы изучаемой суспензии. Вычисленный таким образом радиус называется эквивалентным.

Существует несколько принципов седиментационного анализа. К первой группе относятся методы, в которых анализ проводится с разделением дисперсной фазы на отдельные фракции; это может происходить в спокойной жидкости, а также в текущей струе жидкости. Во вторую группу входят методы, в которых не производится непосредственное разделение дисперсной системы на фракции: к ним относится гравиметрический (весовой) метод анализа. В последнем случае по результатам непрерывного определения массы седиментационного остатка строят седиментационную кривую – зависимость массы седиментационного осадка m от времени оседания τ (рис. 3.1). В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют плавный ход. Затем экспериментальную седиментационную кривую обрабатывают графическим способом (путем построения касательных в точках кривой, соответствующих разным значениям τ) и получают данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения. Седиментационный анализ проводят на весах Фигуровского или с помощью торзионных весов.

В намеченных точках кривой седиментации, отвечающих времени окончания оседания фракций ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_n$), проводят касательные (7–10 касательных). Отсекаемые ими на оси ординат отрезки дают массы отдельных фракций осадка ($m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$), осевших к соответствующему моменту времени. Через определенное время τ_{\max} масса осадка на чашке весов принимает постоянное значение, которое принимается за m_{\max} . Время накопления осадка соответствует времени оседания самых мелких частиц дисперсной фазы τ_{\max} .

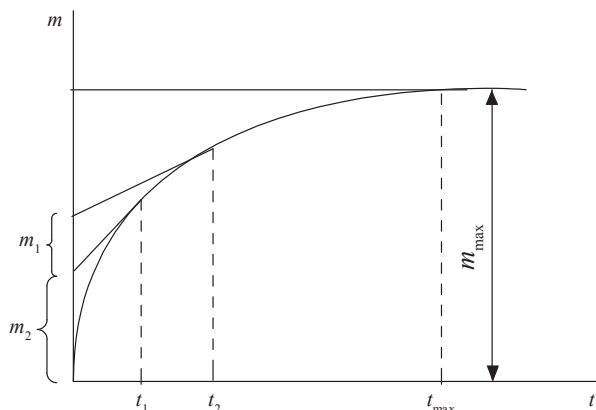


Рис. 3.1. Седиментационная кривая

3.4.3. Построение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам

Для построения интегральной (суммарной) кривой распределения частиц по радиусам рассчитывают содержание отдельных фракций (в %):

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\max}} \cdot 100, \quad (3.22)$$

где m_i – масса частиц данной фракции.

Очевидно, $Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 100 \%$.

При построении интегральной кривой (рис. 3.2) на оси абсцисс откладывают значения эквивалентных радиусов, начиная с радиусов самых мелких частиц, а на оси ординат – нарастающее суммарное содержание (в процентах) всех частиц от наименьшего до данного радиуса включительно, относя его к наибольшему в данной фракции радиусу. Например, содержание частиц самой мелкой фракции (меньше радиуса r_n) составляет Q_n ; для частиц следующей, более крупной фракции (радиусы частиц от r_n до r_{n-1}) суммарное содержание равно $Q_n + Q_{n-1}$ и т. д.

Таким образом, последняя суммарная величина Q , соответствующая фракции от r_1 до r_{\max} и отнесенная r_{\max} , составит 100 % (рис. 3.2).

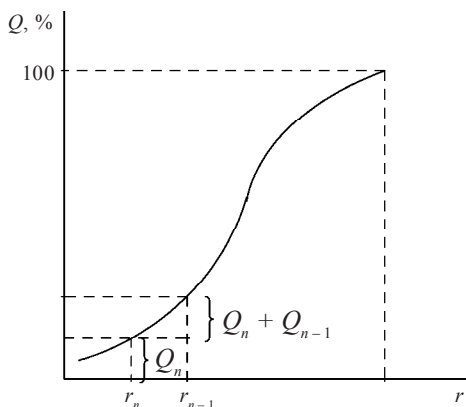


Рис. 3.2. Интегральная кривая распределения

Эквивалентный радиус, соответствующий наиболее часто встречающемуся размеру частиц в данной системе, находят из дифференциальной кривой распределения, для построения которой обрабатывают интегральную кривую следующим образом (рис. 3.3): через равные интервалы радиусов Δr , которые выбирают произвольно, строят ординаты до пересечения с интегральной кривой, сносят эти точки на ось ординат и находят значение ΔQ – разности между двумя соседними ординатами. Число отрезков Δr , на которые разбивают абсциссу, должно быть не менее 8–10.

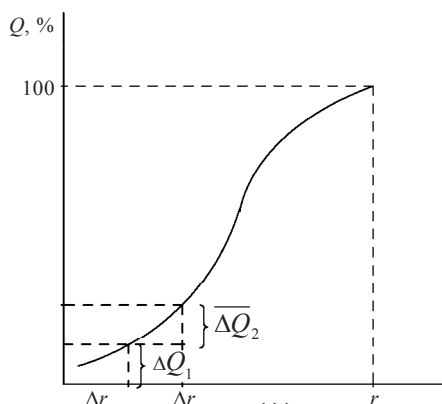


Рис. 3.3. Обработка интегральной кривой для построения дифференциальной кривой распределения

Затем, откладывая на оси абсцисс значения эквивалентных радиусов r , а на оси ординат $\Delta Q/\Delta r$, строят прямоугольники, беря за основания равные интервалы радиусов Δr , а за высоту $\Delta Q/\Delta r$ (рис. 3.4).

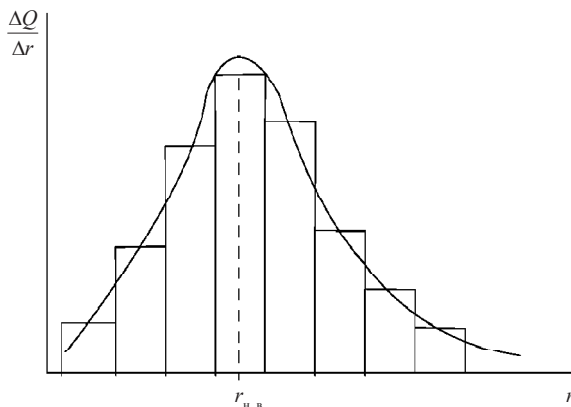


Рис. 3.4. Дифференциальная кривая распределения

В полученной гистограмме площадь каждого прямо угольника представляет собой содержание фракции осадка в пределах выбранного интервала радиусов Δr . Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, получают дифференци-

альную кривую распределения, по которой можно определить $r_{\text{н.в}}$ — наиболее вероятный радиус частиц в данной дисперсной системе.

По форме дифференциальная кривая чаще всего представляет собой статистическую кривую распределения с одним максимумом, но она может иметь и другую форму, это зависит от характера дисперсности системы.

Удельная поверхность и дисперсность связаны между собой. Так, для частиц сферической формы удельная поверхность, выражаемая через объем дисперсии, равна

$$S_{\text{уд}}^V = \frac{6}{d(a)} = 6D, \quad (3.23)$$

а через массу

$$S_{\text{уд}}^m = \frac{6}{d(a) \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho}. \quad (3.24)$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3.1.

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

Решение:

Распределение частиц по высоте при установлении диффузионно-седиментационного равновесия описывается гипсометрическим уравнением (3.13). Согласно условию задачи, $v = v_0/e$ и $\ln(v/v_0) = -1$. С учетом этого выражение для радиуса частиц принимает вид

$$\begin{aligned} r &= \sqrt[3]{\frac{3k \cdot T}{4\pi \cdot g \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}} = \\ &= \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,68 \text{ нм}. \end{aligned}$$

Пример 3.2.

Частицы бентонита дисперсностью $D = 0,8 \text{ мкм}^{-1}$ оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ_1 на расстояние $H = 0,1 \text{ м}$, если плотность бентонита $\rho = 2,1 \text{ г/см}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1,1 \text{ г/см}^3$, вязкость среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Во сколько раз быстрее осядут частицы на то же расстояние в центробежном поле, если начальное расстояние от оси вращения $h_0 = 0,15 \text{ м}$, а скорость вращения центрифуги $n = 600 \text{ об/с}$.

Решение:

Из уравнения (3.19) $r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)} \cdot \frac{H}{\tau}}$, выражаем τ :

$$\tau_1 = \frac{9\eta \cdot H}{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}.$$

Дисперсность связана с размером частиц $D = \frac{1}{d} = \frac{1}{2r} \Rightarrow r = \frac{1}{2D}$.

Подставим радиус частиц в уравнение для определения време-

ни $\tau_1 = \frac{9\eta \cdot H \cdot (2D)^2}{2g(\rho - \rho_0)}$, тогда

$$\tau_1 = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с}.$$

Для частиц, оседающих в центробежном поле, справедливо соотношение

$$\ln \frac{H_2}{H_1} = \frac{2r^2 \omega^2 (\rho - \rho_0) \cdot \tau}{9\eta},$$

где $H_2 = H_1 + h_0$, угловая скорость вращения центрифуги: $\omega = 2\pi \cdot n$.

Время оседания в центробежном поле составит:

$$\tau_2 = \frac{9\eta \ln\left(\frac{(H_1 + h_0)}{H_1}\right) \cdot 4D^2}{2(\rho - \rho_0)4\pi^2 n^2} =$$

$$= \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln\left(\frac{(0,15 + 0,10)}{0,15}\right) \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot (3,14)^2 \cdot 600^2} = 0,83 \text{ с.}$$

Искомое соотношение равно $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{2,35 \cdot 10^5}{0,83} = 2,83 \cdot 10^5$.

Пример 3.3.

Определить сдвиг частицы глины радиусом $5 \cdot 10^{-8}$ м в среде с вязкостью 10^{-3} Па · с при 300 К за одну секунду.

Решение:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi \cdot \mu \cdot r}} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 1}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-8}}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Пример 3.4.

Коэффициент диффузии молекул нитробензола в этилацетате при температуре 291,1 К равен $2,19 \cdot 10^{-9}$ м²/с, вязкость составляет 0,00463 Пуаз. Вычислить радиус молекулы нитробензола.

Решение:

Сначала переведем все единицы в систему СИ, т. е. 1 Пуаз = 0,1 Па · с

$$D = \frac{kT}{B} = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \Rightarrow r = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot D}$$

$$r = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 291,1}{6 \cdot 3,14 \cdot 0,00463 \cdot 0,1 \cdot 2,19 \cdot 10^{-9}} = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Пример 3.5.

Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля кремнезема составляет $1,1 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность кремнезема $2,7 \text{ г/см}^3$, вязкость дисперсионной среды $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $T = 293 \text{ К}$.

Определить проекцию среднего смещения за 4 секунды.

Решение:

$$\begin{aligned}\bar{\Delta} &= \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta \cdot r}} \\ S_{\text{уд}}^m &= \frac{k}{d \cdot \rho} = \frac{k}{2r \cdot \rho} \Rightarrow \\ \Rightarrow r &= \frac{k}{2S_{\text{уд}}^m \cdot \rho} = \frac{6}{2 \cdot 1,1 \cdot 10^4 \cdot 2700} = 10^{-7} \text{ м.} \\ \bar{\Delta} &= \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \cdot 4}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7}}} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ м.}\end{aligned}$$

Пример 3.6.

Показать, что экспериментальные данные (табл. 3.2) о распределении числа частиц (v) в вертикальном столбе жидкости подчиняются теоретическому закону Лапласа – Перрена о распределении частиц по высоте.

Т а б л и ц а 3.2

Экспериментальные данные
по распределению частиц по высоте

h , мкм	0	25	50	75	100
v	10	11,6	14,6	17,0	20,0

Решение:

Гипсометрический закон распределения частиц (3.13)

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot g \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}{3k \cdot T}.$$

Если по условию задачи значения плотностей, размера частиц, температуры не указаны, то экспериментальные данные будут подчиняться закону Лапласа – Перрена при постоянстве величины:

$$\frac{4\pi \cdot r^3 \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)}{3k \cdot T} = \frac{\ln \frac{V_0}{V}}{H} \approx \text{const.}$$

Найдем значения этих постоянных:

$$\text{cons } t_1 = \frac{\ln\left(\frac{10}{11,6}\right)}{25} = -0,006 \quad \text{cons } t_2 = \frac{\ln\left(\frac{10}{14,6}\right)}{50} = -0,007$$

$$\text{cons } t_3 = \frac{\ln\left(\frac{10}{17}\right)}{75} = -0,007 \quad \text{cons } t_4 = \frac{\ln\left(\frac{10}{20}\right)}{100} = -0,0069.$$

Значения $\text{cons } t_1 \approx \text{cons } t_2 \approx \text{cons } t_3 \approx \text{cons } t_4$, таким образом, экспериментальные данные подчиняются уравнению Лапласа – Перрена.

Пример 3.7.

Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц в водной среде:

τ , мин	1	2	3	5	10	15	20	25	30	35
m , мг	6,5	12,0	17,5	25,0	37,0	44,0	47,5	49,0	50,0	50,0

Высота осаждения $H = 0,12$ м, вязкость среды 10^{-3} Па · с, плотность частиц дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 10^3$ кг/м³.

Решение:

Для решения задачи строим седиментационную кривую $m = f(\tau)$ (рис. 3.5).

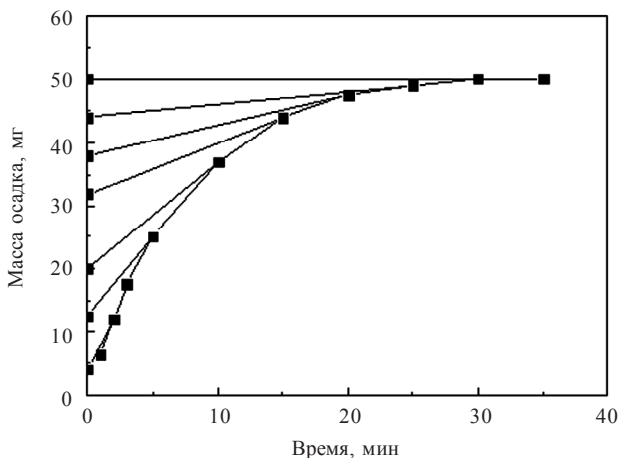


Рис. 3.5. Седиментационная кривая

Обрабатываем седиментационную кривую методом касательных. Определяем по графику массы фракций, считаем радиус частиц по уравнению (3.19) и определяем долю каждой фракции по уравнению (3.22). Заносим все данные в таблицу 3.3.

Т а б л и ц а 3.3

**Сводная таблица для построения интегральной
и дифференциальной кривых распределения**

τ , с	120	300	600	900	1200	1500	2100
$m_i \cdot 10^3$, г	4	8,5	7,5	12	6	6	6
Q_i , %	8	17	15	24	12	12	12
$r_i \cdot 10^6$, м	2,7	1,7	1,2	1,0	0,87	0,77	0,65

На основе данных табл. 3.3 строим интегральную (рис. 3.6) кривую распределения.

Проводим обработку интегральной кривой для построения дифференциальной кривой распределения (рис. 3.7).

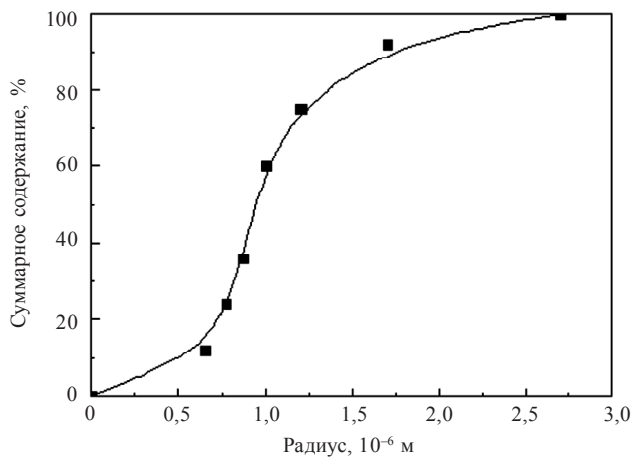


Рис. 3.6. Интегральная кривая распределения

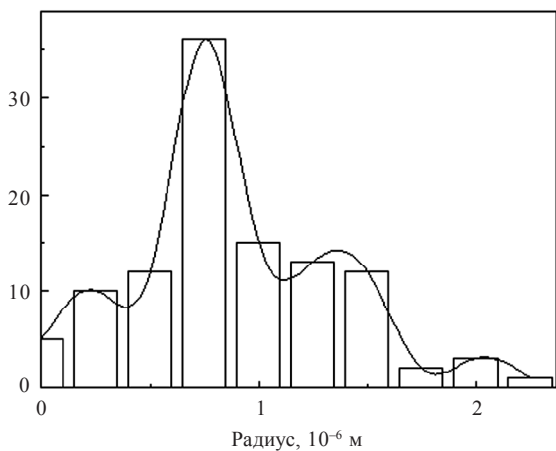


Рис. 3.7. Дифференциальная кривая распределения

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

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

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

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

3.4. Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля SiO₂ уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц: а) 0,2 нм⁻¹; б) 0,1 нм⁻¹; в) 0,01 нм⁻¹. Плотность SiO₂ 2,7 г/см³, плотность воды 1 г/см³, температура 298 К.

3.5. Для гидрозоля Al₂O₃ рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшается в 2,7 раза. Форма частиц сферическая, удельная поверхность дисперсной фазы гидрозоля: а) 10⁹ м⁻¹; б) 0,5 · 10⁹ м⁻¹; в) 10⁸ м⁻¹. Плотность Al₂O₃ 4 г/см³, плотность дисперсионной среды 1 г/см³, температура 293 К.

3.6. Частицы бентонита дисперсностью $D = 0,8$ мкм⁻¹ оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ_1 на расстояние $h = 0,1$ м, если плотность бентонита $\rho = 2,1$ г/см³, плотность среды $\rho_0 = 1,1$ г/см³, вязкость среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Во сколько раз быстрее осядут частицы на то же расстояние в центробежном поле, если начальное расстояние от оси вращения $h_0 = 0,15$ м, а скорость вращения центрифуги $n = 600$ об/с?

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

3.8. В опытах Вестгрена было получено следующее установившееся под действием силы тяжести распределение частиц гидрозоля золота по высоте:

h , мкм	0	50	100	200	300	400	500
Число частиц в единице объема	1431	1053	779	408	254	148	93

Определите средний размер частиц гидрозоля, если плотность дисперсной фазы равна 19,6 г/см³, температура 292 К.

3.9. Рассчитайте, за какое время сферические частицы Al_2O_3 , распределенные в среде с вязкостью $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па · с, оседают на высоту 1 см, если удельная поверхность частиц составляет: а) 10^4 м⁻¹; б) 10^5 м⁻¹; в) 10^6 м⁻¹. Плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды равны соответственно 4 и 1 г/см³.

3.10. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если частицы его оседают в водной среде на высоту 0,226 м за 1350 с (предполагая, что частицы имеют сферическую форму). Плотность сульфата бария и воды соответственно 4,5 и 1 г/см³, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

3.11. Граница между гидрозолем золота и дисперсионной средой в центробежном поле ультрацентрифуги через 1 ч после начала опыта находилась на расстоянии 3,70 см от оси вращения, а через 1,5 ч – на расстоянии 3,78 см. Определите размер и удельную поверхность (в расчете на единицу массы) сферических частиц гидрозоля, если скорость вращения ротора центрифуги 8700 об/мин, плотность золота 19,3 г/см³, плотность воды 1 г/см³, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

3.12. Пробирка высотой 0,1 м заполнена высокодисперсной суспензией кварца (плотность 2650 кг/м³) в воде (плотность 1000 кг/м³, вязкость 0,001 Па · с). Время полного оседания частиц равно 2 ч.

Каков минимальный размер частиц, принимая, что они имеют сферическую форму?

3.13. Рассчитайте и сравните скорости оседания частиц Al_2O_3 в воде в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц $r = 5 \cdot 10^{-7}$ м; плотность дисперсной фазы $\rho = 3,9 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1,10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с; центробежное ускорение $\omega^2 h = 300g$.

3.14. Рассчитайте и сравните скорости оседания частиц глины в воде в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-6}$ м; высота оседания $H = 0,2$ м; плотность дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с; частота вращения центрифуги $n = 1000$ об/мин.

3.15. Рассчитайте скорость и время оседания частиц с высоты $H = 0,2$ м в центробежных полях центрифуг с частотой вращения n , равной 600 об/мин и 6000 об/мин. Радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-6}$ м; плотность дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

3.16. Рассчитайте размер частиц AgCl в ацетоне, если время их оседания в центрифуге составило 8 мин при следующих условиях: исходный уровень $h_1 = 0,05$ м; конечный уровень $h_2 = 0,10$ м; плотность дисперсной фазы $\rho = 5,6 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 0,33 \cdot 10^{-3}$ Па · с; частота вращения центрифуги $n = 1800$ об/мин.

3.17. Рассчитайте время оседания частиц Al_2O_3 радиусом $r = 10^{-7}$ м в центробежном поле при следующих условиях: плотность дисперсной фазы $\rho = 3,9 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; исходный уровень оседания $h_1 = 0,05$ м; конечный уровень $h_2 = 0,12$ м; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с; частота вращения центрифуги $n = 1800$ об/мин.

3.18. Рассчитайте размер частиц пигмента кубового желтого в воде, если время их оседания в центробежном поле составило 180 с при следующих условиях: исходный уровень $h_1 = 0,04$ м; конечный уровень $h_2 = 0,09$ м; плотность дисперсной фазы $\rho = 1,3 \cdot 10^3$ кг/м³;

плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; частота вращения центрифуги $n = 1800 \text{ об/мин}$.

3.19. Вычислите и сравните скорости оседания в воздухе частиц аэрозоля хлорида аммония радиусом 10^{-6} , 10^{-7} и 10^{-8} м . Плотность дисперсной фазы $1,5 \text{ г/см}^3$, плотностью воздуха можно пренебречь, вязкость дисперсионной среды $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$, температура 293 К .

3.20. На основании экспериментальных данных о числе частиц (n) в суспензии гуммигута на различных высотах уровней отсчета (x – высота до горизонтальной плоскости) покажите применимость формулы Перрена:

x , мкм	α	α^{-25}	α^{-50}	α^{-75}	α^{-100}
n	100	116	146	171	200

3.21 – 3.40. Задачи на седиментационный анализ.

3.21. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по данным седиментационного анализа суспензии талька в воде:

τ , мин	15	30	60	120	240	360	480	600
m , мг	3	6	8	9	12	13	13,5	13,5

$H = 0,1 \text{ м}$; $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Используйте метод построения касательных к кривой седиментации.

3.22. Постройте седиментационную кривую, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц часов-ярской глины в водном растворе уксусной кислоты, используя графический метод обработки кривой седиментации:

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

Высота оседания $H = 0,093$ м; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность глины $\rho = 2,76 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1,1 \cdot 10^3$ кг/м³.

3.23. Постройте седиментационную кривую, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц воронежской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации:

τ , мин	0,5	1	2	4	6	8	12	16	20	24
m , мг	8	11	18	21	26	29	34	38	40	40

Высота оседания $H = 0,09$ м; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность глины $\rho = 2,72 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³.

3.24. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц веселовской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации.

τ , мин	0,25	0,5	1	2	4	8	12	16	24	28
m , мг	2	7	11	14	22	37	45	48	50	50

Высота оседания $H = 0,12$ м; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность глины $\rho = 2,54 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Использовать метод построения касательных к кривой седиментации.

3.25. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензии глуховской глины в воде по следующим экспериментальным данным:

τ , мин	1	2	3	5	10	15	20	25	30	35
m , мг	6,5	12	17,5	25	37	44	47,5	49	50	50

Плотность частиц дисперсной фазы $\rho = 2,74 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, высота оседания $H = 0,12$ м. Используйте метод построения касательных к кривой седиментации.

3.26. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензии оксида алюминия в метаноле по следующим экспериментальным данным:

τ , мин	2	3	5	10	20	30	50	80	120	150
m , мг	19	31	46	57	65	69	74	78	80	80

Плотность дисперсной фазы $\rho = 3,9 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, высота оседания $H = 0,08$ м. Используйте метод построения касательных к кривой седиментации.

3.27. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц для Al_2O_3 в воде по следующим экспериментальным данным:

τ , с	60	150	300	360	450	1000	2400
m , мг	4	7	29	31	42	50	50

Высота оседания $H = 0,08$ м; вязкость среды $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность Al_2O_3 $\rho = 4 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Используйте метод построения касательных к кривой седиментации.

3.28. Постройте седиментационную кривую, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц талька, пользуясь графическим методом:

τ , мин	15	30	60	120	240	360	480	600
m , мг	3	6	8	9	12	13	13,5	13,5

Высота оседания $H = 0,1$ м; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность талька $\rho = 2,74 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³.

3.29. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензии глуховской глины в воде по следующим экспериментальным данным:

τ , мин	1	2	3	5	10	15	20	25	30	35
m , мг	6,5	12	17,5	25	37	44	47,5	49	50	50

Высота оседания $H = 0,15$ м; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность глины $\rho = 2,74 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Используйте метод построения касательных к кривой седиментации.

3.30. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц пигмента ZnO в бензоле по экспериментальным данным, полученным в результате графической обработки кривой седиментации (τ – время оседания для точки, в которой проведена касательная к седиментационной кривой):

τ , с	60	120	180	300	600	900	1800	3600
Q , %	40	27	14	8	4	3	2	2

Высота оседания $H = 0,10$ м; вязкость $\eta = 0,65 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность дисперсной фазы $\rho = 5,7 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 0,88 \cdot 10^3$ кг/м³.

3.31. Постройте кривую распределения суспензии окиси цинка ZnO в ацетоне, пользуясь следующими экспериментальными данными, полученным в результате графической обработки кривой седиментации (τ – время оседания для точки, в которой проведена касательная к седиментационной кривой):

τ , с	60	180	300	600	900	1800	3600
Q , %	27	16	19	9	16	8	5

Плотность ZnO $\rho = 5,66 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta = 0,33 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Высота $H = 10 \cdot 10^{-2}$ м.

3.32. Постройте кривые распределения частиц суспензии двуокиси титана TiO₂ в бутилацетате, используя следующие экспериментальные данные (τ – время оседания для точки, в которой проведена касательная к седиментационной кривой):

τ , с	60	180	300	600	900	1800
Q , %	16	44	15	12	5	8

Плотность TiO_2 $\rho = 3,82 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 0,87 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta = 0,79 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², высота $H = 11 \cdot 10^{-2}$ м.

3.33. Постройте дифференциальную кривую распределения по радиусам суспензии просьяновского каолина в анилине, используя следующие экспериментальные данные седиментационного анализа (τ – время оседания для точки, в которой проведена касательная к седиментационной кривой):

τ , с	60	300	600	1200	1500	1800
Q , %	15	38	22	12	4	9

Плотность дисперсной фазы $\rho = 2,3 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 1,02 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta = 4,43 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², высота $H = 1 \cdot 10^{-1}$ м.

3.34. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензий оксида алюминия в метаноле по результатам обработки седиментационной кривой:

τ , мин	2	3	5	10	20	30	50	80	120	150
m , мг	19	31	46	57	65	69	74	78	80	80

Плотность дисперсной фазы $\rho = 3,9 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с; высота оседания $H = 0,08$ м. Используйте метод построения касательных к кривой седиментации.

3.35. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензии глуховской глины в воде по результатам обработки седиментационной кривой:

τ , мин	0,25	0,5	1	2	4	8	12	16	24	28
m , мг	2	7	11	14	22	37	45	48	50	50

Плотность частиц дисперсной фазы $\rho = 2,78 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; высота оседания $H = 0,12 \text{ м}$. Используйте метод построения касательных к кривой седиментации.

3.36. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц веселовской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации.

τ , мин	0,25	0,5	1	2	4	8	12	16	24	28
m , мг	2	7	11	14	22	37	45	48	50	50

Высота оседания $H = 0,19 \text{ м}$; плотность воды $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность дисперсной фазы $\rho = 2,73 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

3.37. Постройте седиментационную кривую, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц часов-ярской глины в водном растворе уксусной кислоты, используя графический метод обработки кривой седиментации:

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

Высота оседания $H = 0,093 \text{ м}$; вязкость $\rho = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; плотность глины $\rho = 2,76 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3.38. Постройте седиментационную кривую, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц воронежской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации:

τ , мин	0,5	1	2	4	6	8	12	16	20	24
m , г	8	11	18	21	26	29	34	38	40	40

Высота оседания $H = 0,078 \text{ м}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; плотность глины $\rho = 2,72 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3.39. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц суспензии оксида титана по следующим экспериментальным данным в результате графической обработки кривой седиментации:

τ , мин	1	2	3	5	8	10	15	20	25	30	40
m , мг	43	87	118	155	205	229	260	279	295	307	310

Высота оседания $H = 0,2$ м; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность оксида титана $\rho = 4,26$ г/см³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1$ г/см³.

3.40. Постройте седиментационную кривую, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальные кривые распределения частиц веселовской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации:

τ , мин	0,25	0,5	1	2	4	8	12	16	24	28
m , мг	2	7	11	14	22	37	45	48	50	50

Высота оседания $H = 0,1$ м, вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, плотность глины $\rho = 2,73 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³.

4. СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Термины «наночастицы», «наноматериалы» и «нанотехнологии» появились в учебной литературе сравнительно недавно. Тем не менее многие из давно используемых человечеством материалов являются именно нанообъектами. Во многих широко известных процессах (например, фотография и катализ) традиционно используются случайно обнаруженные наноструктуры и нанокомпозиты, хотя в некоторых случаях их роль остается неясной до сих пор.

Так что же такое «наноструктуры» и «наноматериалы»? В чем причина огромного интереса к ним?

При переходе вещества от макроразмеров к размерам, всего на один-два порядка больше молекулярных, резко меняются его свойства:

1. Сложная внутренняя организация ультрадисперсных частиц, которая существенно отличается от структуры крупных частиц (в том числе и по типу структуры кристаллической решетки и по степени ее симметрии). Особая структура присуща и псевдофазовым наночастицам (кластерам и мицеллам поверхностно-активных веществ).

2. Сильная зависимость различных свойств от размера частиц. К числу этих свойств относятся физические (тепловые, механические, электрические, магнитные) и химические (каталитическая активность, растворимость) свойства. В ряде случаев свойства наночастиц являются квантовыми, т. е. наночастицы можно рассматривать как своеобразные макромолекулы с квантовыми свойствами.

3. Неизбежны значительные флуктуации и большой статистический разброс различных свойств.

4. Для наночастиц наряду с масштабом «размер» очень важен и масштаб «время». Для одних процессов оно измеряется фемто-

секундами (10^{-15} с); для других оно может быть гораздо продолжительнее (от 10^{-12} до 10^{-6} с).

На свойства жидких и газовых высокодисперсных частиц (капель и пузырьков) сильное влияние оказывает другой геометрический фактор – большая кривизна поверхности.

Таким образом, дисперсное состояние вещества характеризуется геометрическими, физическими и химическими особенностями по сравнению с обычным агрегатным состоянием – твердым, жидким или газообразным.

От размера частиц, в частности, зависят:

а) кристаллическая структура и степень симметрии кристаллической решетки;

б) термодинамические параметры: теплоемкость, температура плавления (кристаллизации), температура Дебая;

в) механические свойства: прочность и пластичность;

г) магнитные и электрические свойства;

д) химические свойства, например каталитическая активность.

Размерные эффекты особенно значительны для ультрадисперсных систем, т. е. в интервале наноразмеров. В этом одна из причин большого значения наносистем в современной науке и высоких технологиях.

4.1. Влияние дисперсности на реакционную способность

Изменение энергии Гиббса при изменении степени дисперсности следует из объединенного уравнения I и II начал термодинамики. При постоянных температуре T , площади межфазной поверхности s , числе молей i -го компонента n_i , количестве электричества q имеем

$$dG_g = Vdp. \quad (4.1)$$

Запишем это выражение через приращения

$$\Delta G_g = V\Delta p. \quad (4.2)$$

С учетом уравнения Лапласа

$$\Delta G_g = \pm \frac{2\sigma V_m}{r}, \quad (4.3)$$

где V_m – мольный объем.

Уравнение (4.3) показывает, что приращение реакционной способности пропорционально $1/r$ или дисперсности системы.

С уменьшением размера частиц возрастает их реакционная способность, а значит, происходит интенсификация химических взаимодействий, в том числе, например, реакций горения. При достаточно высокой степени диспергирования горючей жидкости, в частности до состояния тумана, кинетика процессов горения может стать безактивационной и будет носить взрывной характер. Повышение реакционной способности некоторых металлов в порошкообразном состоянии может сопровождаться их горением даже в бескислородной среде, например, в атмосфере азота, что, естественно, следует принимать во внимание при прогнозировании возникновения и развития пожара с участием дисперсных систем.

4.2. Влияние дисперсности на растворимость вещества

Изменение энергии Гиббса при растворении вещества, находящегося в дисперсном состоянии, может быть записано

$$\ln(C_g / C_s) = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r}, \quad (4.4)$$

где C_g – растворимость вещества в дисперсном состоянии; C_s – растворимость в равновесии с крупными частицами.

Из уравнения (4.4) следует, что с уменьшением размера частиц их растворимость возрастает, если кривизна положительная, и, наоборот, наличие отрицательной кривизны приведет к уменьшению растворимости. Это будет сопровождаться наращиванием участков с отрицательной кривизной и тем самым сглаживанием формы частиц.

4.3. Влияние дисперсности на равновесие химической реакции

Уровень дисперсности может повлиять также на равновесие химической реакции. Эта связь характеризуется выражением, учитывающим константы прямой и обратной реакций:

$$-\Delta G_d = RT \ln \frac{k_d}{k}, \quad (4.5)$$

где k_d , k – константы равновесия реакции с участием веществ в диспергированном и недиспергированном состояниях соответственно.

С увеличением дисперсности возрастает активность компонентов реакции, а отсюда в зависимости от уровня дисперсности исходных веществ и продуктов может измениться даже направление процесса. Это касается, например, реакции обжига известняка:



Известно, что коллоидное золото в отличие от обычного растворяется в соляной кислоте, а коллоидная сера по сравнению с грубодисперсной активно реагирует с AgNO_3 с образованием сульфида серебра.

4.4. Влияние дисперсности на температуру фазовых переходов

Важная для практики зависимость связана с влиянием уровня дисперсности вещества на температуру фазовых переходов (плавления, испарения, полиморфных превращений). При уменьшении размера частиц температура плавления и испарения снижается. Это следует из термодинамических соотношений и выражается формулой:

$$\frac{T_\infty - T_d}{T_\infty} = \frac{2\sigma \cdot V_M}{\Delta H_{\text{ф.п}} \cdot r}, \quad (4.6)$$

где T_∞ , T_d – температура фазового перехода вещества в недиспергированном и диспергированном состоянии, соответственно; $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – энтальпия фазового перехода.

Понижение температуры плавления и испарения с увеличением дисперсности тем больше, чем выше ее значение в недиспергированном состоянии и величина поверхностного натяжения, а также меньше энтальпия фазового перехода. Следует сказать, что некоторые металлы с низкой температурой плавления после диспергирования в нормальных условиях будут находиться в жидком агрегатном состоянии. В связи с этим их поведение будет значительно отличаться.

4.5. Влияние дисперсности на переохлаждение при кристаллизации

Размер дисперсных частиц оказывает сильное влияние не только на процесс плавления, но и на процесс кристаллизации. Высокодисперсные капли разных жидкостей могут длительное время сохраняться в жидком состоянии при сильном переохлаждении.

Для жидких металлов максимальное переохлаждение (ΔT_{\max}) капель диаметром 2–100 мкм, например, составляет (град):

Ртуть	77	Золото	230
Галлий	76	Медь	236
Олово	118	Марганец	308
Свинец	80	Никель	309
Серебро	227	Платина	370

Значительное переохлаждение наблюдается и для капель других веществ, например воды, органических жидкостей и расплавов солей (град):

Вода	39
Хлороформ	49
Бензол	70
Тетрахлорметан	50
Октан	30
Декан	29

Гексадекан	14
Фторид лития	232
Фторид натрия	281
Хлорид натрия	168
Бромид калия	168
Бромид цезия	161

4.6. Влияние дисперсности на механические свойства

Основное механическое свойство твердых тел – их прочность. Количественной характеристикой прочности материалов служит предельное напряжение (p_c , Н/м²), при котором происходит разрыв образца (стержня) при одноосном растяжении. Предельное напряжение определяется уравнением

$$p_c = f_c / \Omega \quad (4.7)$$

где f_c – растягивающая сила, вызывающая разрыв; Ω – площадь поперечного сечения образца. Для образцов с достаточно большим поперечным сечением (диаметр $d > 0,1$ мм) прочность зависит только от химической природы вещества. Однако для тонких образцов, диаметр которых соответствует размеру дисперсных частиц, показан явный размерный эффект. Он заключается в том, что предельное напряжение увеличивается по мере уменьшения диаметра (d) стержней, волокон, частиц и т. д. Этот масштабный эффект иллюстрирует зависимость прочности (p_c) стеклянных нитей от их диаметра (d):

d , мкм	22,0	16,0	12,5	8,0	2,5
p_c , Н/м ²	220	1070	1460	2070	5600

Приведенные данные показывают, что прочность тонких нитей резко возрастает по мере уменьшения их диаметра.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4.1.

Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 200 нм, а второго – 40 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз?

Решение:

Равные массы обоих материалов имеют равные объемы. Отношение поверхности к объему для сферических частиц обратно пропорционально радиусу:

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi \cdot r^2}{\frac{4}{3}\pi \cdot r^3} = \frac{3}{r}.$$

Радиус частиц второго материала в 5 раз меньше, поэтому удельная поверхность второго материала в 5 раз больше, чем первого.

Пример 4.2.

Порошок диоксида титана имеет удельную поверхность 110 м²/г. Считая, что порошок состоит из сферических частиц одного и того же размера, рассчитайте их радиус. Сколько атомов титана и кислорода входят в состав одной наночастицы? Плотность TiO₂ равна 3,6 г/см³.

Решение:

Возьмем 1 г TiO₂ объемом $(1/3,6) = 0,28$ см³. Пусть в этом объеме содержится n частиц радиуса r . Общий объем частиц составляет 0,28 см³, а общая поверхность – $110 \text{ м}^2 = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^2$.

Решив систему уравнений:

$S = 4\pi \cdot r^2 \cdot n = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^2$; $V = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot n = 0,28 \text{ см}^3$,
находим: $r = 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 7,6 \text{ нм}$, $n = 1,5 \cdot 10^{17}$. Число формульных единиц TiO₂ (это вещество – немолекулярного строения) в 1 г составляет:

$$(1/80) \cdot 6 \cdot 10^{23} = 7,5 \cdot 10^{21}.$$

В составе одной наночастицы содержится $7,5 \cdot 10^{21}/1,5 \cdot 10^{17} = 50\,000$ единиц TiO_2 , т. е. 50 тысяч атомов Ti и 100 тысяч атомов O.

Пример 4.3.

Удельная поверхность открытых одностенных углеродных нанотрубок равна $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а плотность составляет $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$. Считая, что у всего материала отношение объема к поверхности такое же, как и у одной трубки, оцените диаметр нанотрубки.

Решение:

Возьмем 1 г материала, его объем равен $(1/1,3) = 0,77 \text{ см}^3 = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$, а площадь поверхности по условию составляет 1000 м^2 . Отношение объема к поверхности: $V/S = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 / 1000 \text{ м}^2 = 7,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Открытые одностенные нанотрубки можно представить в виде цилиндра диаметром d и длиной l . Для цилиндра отношение объема к поверхности равно:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi \cdot d^3 l}{4\pi \cdot d^2 l} = \frac{d}{4}.$$

Отсюда $d = 4 \cdot 7,7 \cdot 10^{-10} = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ м} \approx 3 \text{ нм}$.

На самом деле у материала отношение V/S больше, чем у одной трубки, т. к. трубки не могут плотно заполнить весь объем и между ними существует свободное пространство. Поэтому реальный диаметр таких нанотрубок меньше, чем 3 нм .

Пример 4.4.

Как изменится реакционная способность и растворимость порошкообразного сульфида свинца, если средний размер частиц составит 5 нм при температуре 298 К ? Поверхностное натяжение составляет $1,19 \text{ Дж}/\text{м}^2$.

Решение:

Изменение энергии Гиббса ΔG_g при изменении размера частиц порошкообразного сульфида свинца r с учетом уравнения Лапласа определяется как

$$\Delta G_g = \pm \frac{2\sigma \cdot V_m}{r},$$

где σ – поверхностное натяжение; V_m – мольный объем, который равен

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{0,239}{7,58 \cdot 10^3} = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль},$$

$$\Delta G_g = \pm \frac{2 \cdot 1,19 \cdot 3,15 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-9}} = 1,51 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Изменение энергии Гиббса при растворении вещества, находящегося в дисперсном состоянии, может быть записано

$$\ln \frac{C_g}{C_s} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot r} = \frac{2 \cdot 1,19 \cdot 3,15 \cdot 10^{-5}}{8,314 \cdot 298 \cdot 5 \cdot 10^{-9}} = 6,01,$$

$$\text{т. е. } C_g/C_s \approx 403,$$

где C_g – растворимость вещества в дисперсном состоянии; C_s – растворимость в равновесии с крупными частицами.

Реакционная способность порошкообразного сульфида свинца увеличивается в 1500 раз, а растворимость в ~ 400 раз.

Пример 4.5.

Произойдет ли расплавление алюминиевой пудры при повышении среднеобъемной температуры до 300 °С во время пожара на складе. Средний размер частиц пудры составляет 10^{-8} м. Справочная температура плавления алюминия 933 К, теплота плавления 10,8 кДж/моль, величина поверхностного натяжения 1,14 Дж/м².

Решение:

Для расчета воспользуемся выражением

$$\frac{T_\infty - T_d}{T_\infty} = \frac{2\sigma \cdot V_M}{\Delta H_{ф.п} \cdot r}.$$

Предварительно рассчитаем мольный объем алюминия или

$$V_m = \frac{\text{Ат. вес}}{\rho} = \frac{0,027}{2650} = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль},$$

тогда

$$T_\infty - T_d = \frac{2\sigma V_m T_\infty}{\Delta H_{\text{ф.п}} \cdot r} = \frac{2 \cdot 1,14 \cdot 10,2 \cdot 933}{10800 \cdot 0,5 \cdot 10^{-8}} = 401 \text{ К}.$$

Температура плавления пудры составит $T_d = T_\infty - 401 = 532 \text{ К}$, или 259°С .

Пример 4.6.

Давление насыщенного водяного пара при температуре 298 К равно $3,15 \cdot 10^{-2} \text{ бар}$. Рассчитайте давление насыщенного водяного пара над сферическими каплями воды радиусом: а) 1 мкм ; б) 1 нм . Поверхностное натяжение воды на границе раздела вода – насыщенный пар при 298 К равно $0,072 \text{ Дж/м}^2$. Будем считать, что фаза является макрофазой, если давления насыщенного пара над этой фазой и макрофазой отличаются не более, чем на 1% . Рассчитайте минимальный радиус капли воды, при котором ее еще можно считать макрофазой. Сколько молекул содержится в такой капле?

Решение:

Давление насыщенного пара над сферической каплей, p^* , определяется равенством энергий Гиббса газа и жидкости:

$$G_{\text{жид}}^* = G_{\text{жид}} + \frac{2\sigma \cdot V_M}{r} = G_{\text{газ}} = G_{\text{газ}}^0 + RT \ln p^*.$$

Аналогичное уравнение для давления пара над макрофазой имеет вид:

$$G_{\text{жид}} = G_{\text{газ}} = G_{\text{газ}}^0 + RT \ln p.$$

Вычитая второе уравнение из первого, находим связь между давлениями пара над каплей и над макрофазой:

$$\frac{2\sigma \cdot V_M}{r} = RT \ln \frac{p^*}{p}, \quad p^* = p \cdot \exp \frac{2\sigma \cdot V_M}{R \cdot T \cdot r}.$$

Для расчетов значения всех величин выражаем в системе СИ, т. е. радиус – в метрах, объем – в кубометрах и т. д.

Молярный объем воды равен:

$$V_M = \frac{18 \text{ г} / \text{моль}}{1 \text{ г} / \text{см}^3} = 18 \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

Для капли радиусом 1 мкм давление паров равно:

$$p^* = 3,15 \cdot 10^{-2} \exp \frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-6}} = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ бар}.$$

Оно практически не отличается от давления паров над макрофазой воды.

Для капли радиусом 1 нм отличие давлений очень существенное:

$$p^* = 3,15 \cdot 10^{-2} \exp \frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-9}} = 8,97 \cdot 10^{-2} \text{ бар}.$$

Для расчета минимального размера капли решаем неравенство:

$$\frac{p^*}{p} = \exp \frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{r \cdot 8,314 \cdot 298} \leq 1,01$$

$$r \geq 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 105 \text{ нм}.$$

Радиус капли 105 нм можно считать минимальным радиусом макрофазы. Напомним, что согласно общепринятому определению наночастица должна иметь размер меньше 100 нм хотя бы в одном измерении. Одна из причин для выбора такого граничного значения между макро- и нанофазой – это как раз размерный эффект.

Число молекул воды N в капле радиусом $r = 105$ нм можно рассчитать по формуле

$$N = \frac{V}{V_M} N_A = \frac{4\pi \cdot r^3}{3V_M} N_A.$$

Здесь $V_M = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ – молярный объем воды, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро:

$$N = \frac{4\pi \cdot (1,05 \cdot 10^{-7})^3}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,62 \cdot 10^8 = 162 \text{ млн.}$$

Таким образом, если капля воды содержит меньше 162 миллионов молекул, ее можно считать наночастицей.

Пример 4.7.

Свойства макрофазы и наночастицы, образованных одним и тем же веществом A , различаются. Какие из приведенных величин будут уменьшаться при переходе от макро- к наночастице?

- 1) температура кипения A при атмосферном давлении;
- 2) давление насыщенного пара A над наночастицей;
- 3) константа равновесия реакции, в которой A является реагентом;
- 4) константа равновесия реакции, в которой A является продуктом.

Решение:

Энергия Гиббса вещества A в наночастице из-за дополнительного поверхностного давления отличается от энергии жидкости A в макрофазе. Переход к наночастице увеличивает энергию Гиббса вещества. Увеличение энергии Гиббса приводит к увеличению давления пара и, как следствие, к уменьшению температуры кипения при атмосферном давлении (задача 3 данного раздела).

Константа равновесия реакции K связана со стандартной энергией Гиббса реакции $\Delta_r G^0$:

$$RT \ln K = -\Delta_r G^0 = -(G_{\text{прод}}^0 - G_{\text{реаг}}^0),$$

где $G_{\text{прод}}^0$, $G_{\text{реаг}}^0$ – стандартные молярные энергии Гиббса продуктов и реагентов соответственно. Если растет $G_{\text{прод}}^0$, то константа равновесия K уменьшается, т. е. равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Пример 4.8.

Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что изолированные нанокластеры Pd_n представляют собой сферические частицы со средним диаметром 2,05 нм. Рассчитайте число атомов палладия (N) в кластере. Плотность палладия $\rho = 12,02 \text{ г/см}^3$.

Решение:

На один атом палладия приходится объем:

$$V_{\text{ат}} = \frac{V_M}{N_A} = \frac{M}{\rho \cdot N_A} = \frac{106,4}{12,02 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,47 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 / \text{атом}.$$

В кластере диаметром 2,05 нм содержится

$$N = \frac{V}{V_{\text{ат}}} = \frac{\left(\frac{\pi \cdot d^3}{6} \right)}{V_{\text{ат}}} = \frac{\left(\frac{\pi}{6} \right) \cdot (2,05 \cdot 10^{-7})^3}{1,47 \cdot 10^{-23}} = 307 \text{ атомов}.$$

Это число близко к «магическому» числу 309 при $n = 4$. Можно считать, что данные кластеры имеют практически замкнутую оболочку.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

4.1. Как изменится реакционная способность и растворимость порошкообразного сульфида серебра, если средний размер частиц составит 1 мкм, 10 нм при температуре 298 К? Поверхностное натяжение составляет 2,21 Дж/м².

4.2. Как повлияет на реакционную способность диспергирование частиц ртути до размера 100; 50; 30 и 20 нм? Поверхностное натяжение составляет 0,4753 Дж/м².

4.3. Как изменится при температуре 298 К реакционная способность порошкообразного оксида магния MgO, если средний размер частиц составит 10 и 100 нм? Поверхностное натяжение составляет 1,0 Дж/м².

4.4. Во сколько раз изменится реакционная способность порошкообразного вольфрама и температура его плавления, если средний размер частиц составит 1 и 100 нм? Поверхностное натяжение составляет 6,814 Дж/м². Температура плавления вольфрама 3380 °С. Удельная теплота плавления 191 кДж/кг.

4.5. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала 20 нм, а второго 100 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз?

4.6. Наночастицы золота известны своими каталитическими свойствами. Сколько наночастиц состава Au₈ можно получить из 2,5 см³ металла? Плотность золота составляет 19,3 г/см³.

4.7. Наночастица, содержащая 55 атомов золота, имеет диаметр 1,4 нм. Оцените радиус атома золота, считая, что атомы в наночастице занимают 70 % ее объема.

4.8. Чему будет равна температура плавления порошка железа дисперсностью 10⁷ м⁻¹, если справочная температура плавления железа 1806 К, величина поверхностного натяжения 2,3 Дж/м², а теплота плавления 13,8 кДж/моль?

4.9. Чему будет размер частиц меди, если температура плавления медного порошка снизилась на 100 градусов по сравнению со справочной? Принять поверхностное натяжения меди 1,43 Дж/м², а теплоту плавления 13,05 кДж/моль.

4.10. Насколько снизится температура плавления натрия по сравнению со справочной (370,3 К), если после диспергирования средний размер частиц составил 5 · 10⁻⁷ м? Принять поверхностное натяжение равным 0,25 Дж/м², а теплоту плавления 2,6 кДж/моль.

4.11. Рассчитайте температуру плавления кальция, состоящего из частиц дисперсностью 2 · 10⁸ м⁻¹? Теплота плавления кальция 8,66 кДж/моль, поверхностное натяжение равным 1,4 Дж/м².

4.12. Справочная температура плавления свинца 600,6 К. Произойдет ли его плавление при 473 К, если дисперсность его порошка составляет 2 · 10⁸ м⁻¹? Теплота плавления свинца 4,77 кДж/моль, величина поверхностного натяжения равным 0,56 Дж/м².

4.13. Температура внутреннего пожара составила $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Расплавится ли находящаяся там дисперсия магния с размером частиц $5 \cdot 10^{-8}\text{ м}$? Теплота плавления магния $8,56\text{ кДж/моль}$, поверхностное натяжение равным $0,66\text{ Дж/м}^2$, справочная температура плавления 923 К .

4.14. На внутреннем пожаре среднеобъемная температура в помещении составила $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Какой минимальный размер должен быть у алюминиевой пудры, чтобы не произошло ее плавление? Справочная температура плавления 933 К , теплота плавления $10,8\text{ кДж/моль}$, поверхностное натяжение $1,14\text{ Дж/м}^2$.

4.15. Определите температуру замерзания тонкораспыленной воды, размером 3 нм . Справочная теплота плавления $6,02\text{ кДж/моль}$, поверхностное натяжение $0,072\text{ Дж/м}^2$.

4.16. Постройте зависимость изменения температуры плавления золота в зависимости от размера частиц в интервале от 2 до 100 нм . Температура плавления «компактного» золота составляет 1340 К , поверхностное натяжение составляет $1,134\text{ Дж/м}^2$.

4.17. Рассчитайте значение поверхностного натяжения эвтектического состава системы TiN-AlN , если температура его плавления изменяется с 2715 до 2110 К при уменьшении размера частиц до 20 нм .

4.18. Определите, как изменяется суммарная поверхность всех частиц, содержащихся в порошке металлического Ni со средним размером $0,1\text{ мкм}$ при диспергировании до 100 нм , который становится пирофорным, т. е. воспламеняется при соприкосновении с воздухом. Рассчитайте температуру воспламенения (плавления) диспергированного до 100 нм никеля. Температура плавления «компактного» никеля составляет $1453\text{ }^{\circ}\text{C}$. Теплота плавления 303 кДж/кг .

4.19. Как изменится суммарная поверхность фуллерена, содержащего 540 атомов углерода по сравнению с фуллереном C_{60} , состоящего из 60 атомов углерода, расположенных на сферической поверхности с диаметром $\sim 1\text{ нм}$?

4.20. Определите пороговую величину размера частиц CdS , определяющую его температуру плавления в виде нанобъекта, т. е. интенсивного снижения температуры.

4.21. Реакция $\text{CO} + \text{NO}$ в присутствии нанокластеров палладия Pd_{20-30} протекает при 300 К, что на 150 К ниже температуры реакции, катализируемой монокристаллами металла. Используя уравнение Аррениуса для константы скорости, оцените, во сколько раз кластеры уменьшают энергию активации по сравнению с монокристаллами (считайте, что значение A не зависит от размера частиц Pd).

4.22. Считая, что активность гетерогенного катализатора пропорциональна его поверхности, определите, во сколько раз надо уменьшить размер частиц катализатора, чтобы сократить его количество в 4 раза, но сохранить активность. Частицы считайте сферическими.

4.23. Насколько снизится температура плавления платины по сравнению со справочной ($1769,3^\circ\text{C}$), если после диспергирования средний размер частиц составил $2 \cdot 10^{-9}\text{ м}$? Принять поверхностное натяжение равным $2,3 \text{ Дж/м}^2$, а теплоту плавления 111 кДж/кг .

4.24. Как изменится растворимость и реакционная способность порошкообразного молибдена, если средний размер частиц составит 10 мкм и 10 нм при температуре 298 К ? Поверхностное натяжение составляет $2,19 \text{ Дж/м}^2$.

4.25. Изменится ли реакционная способность порошкообразной меди, если средний размер частиц составит 2 нм и 2 мкм ? Поверхностное натяжение составляет $1,356 \text{ Дж/м}^2$.

5. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

5.1. Характеристика поверхностно-активных веществ

В лиофильных системах дисперсная фаза и дисперсионная среда имеют высокое сродство друг к другу, и для них характерны низкие значения G_s . Лиофильные системы равновесны, обратимы, и их данное дисперсионное состояние является энергетически более выгодным, они образуются самопроизвольно.

Свойства лиофильных дисперсных систем могут проявлять растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ), растворы полимеров, эмульсии и некоторые золи.

ПАВы всегда концентрируются на межфазной поверхности жидкости с другой жидкой, твердой или газообразной фазой за счет процесса адсорбции. Причина такого поведения поверхностно-активных веществ – в их дифильном строении, т. е. они имеют в своем составе полярную часть в виде гидрофильного компонента на основе функциональных групп $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SOOH}$ и т. п., или (чаще) катионной составляющей соли $-\text{ONa}$, $-\text{COONa}$, $-\text{SOONa}$ и неполярную (углеводородную) часть, являющейся гидрофобной составляющей. В результате молекулы ПАВ образуют на межфазной границе адсорбционный мономолекулярный слой.

Основной функциональной характеристикой ПАВ является поверхностная активность (способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз), это производная поверхностного натяжения по концентрации ПАВ при стремлении концентрации к нулю. Концентрация ПАВ в адсорбционном слое на несколько порядков выше, чем в объеме жидкости, поэтому даже при ничтожно малом содержании в воде (0,01–0,1 %) они

могут снижать ее поверхностное натяжение на границе с воздухом до $25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², т. е. практически до поверхностного натяжения углеводородных жидкостей.

По классификации, основанной на химической природе молекул ПАВ и поведению в среде, их подразделяет на неионогенные и ионогенные.

Ионогенные ПАВ диссоциируют в водных растворах, образуя ионы с длинным радикалом (поверхностно-активные ионы) и малые по размерам противоионы, не являющиеся поверхностно-активными на границе водный раствор – воздух. Ионогенные ПАВ, в свою очередь, подразделяются на анионные, катионные и амфотерные (амфолитные).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. К ПАВ этого типа относятся соли карбоновых кислот (мыла), алкилсульфаты, алкилфосфаты, алкилтиосульфаты.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием активного катиона. К катионным ПАВ относятся соли алифатических и ароматических аминов, соли алкилзамещенных алюминиевых оснований.

Амфотерные ПАВ содержат две функциональные группы и обладают анионоактивными и катионоактивными свойствами. Амфотерные ПАВ в качестве кислотной обычно содержат карбоксильную группу, а в качестве основной – аминогруппу. В зависимости от pH раствора они проявляют свойства катионных (при pH < 4), неионогенных (при pH от 4 до 9) или анионных (при pH > 9) ПАВ.

В зависимости от состояния ПАВ в растворе условно различают истинно растворимые (молекулярно-диспергированные), когда во всем интервале концентраций вплоть до насыщенного раствора система является гомогенной и коллоидные ПАВ. Условность такого разделения состоит в том, что одно и то же ПАВ может относиться к обеим группам в зависимости от условий и химической природы (полярности) растворителя.

В коллоидное состояние способны переходить не все ПАВ. Водорастворимые ПАВ, имеющие относительно небольшой угле-

водородный радикал, например низшие спирты, кислоты и их соли, амины, не образуют коллоидных растворов при любых концентрациях вплоть до концентраций, отвечающих пределу их растворимости. Их называют **истинно растворимыми**. Они преимущественно выполняют роль смачивателей, вспенивателей или диспергаторов.

Коллоидные ПАВ и их растворы являются основными компонентами моющих и косметических средств, входят в состав смазочных материалов, используются в качестве диспергаторов и стабилизаторов в суспензиях, эмульсиях, золях, используются для гидрофиллизации и гидрофобизации межфазной поверхности.

Коллоидные ПАВ обладают:

1) высокой поверхностной активностью;
 2) способностью к самопроизвольному переходу в коллоидное состояние при достижении **критической концентрации мицеллообразования (ККМ)**;

3) способностью к **солюбилизации** – резкому увеличению растворимости веществ в растворах коллоидных ПАВ вследствие их внедрения внутрь мицеллы.

Поверхностную активность коллоидных ПАВ (g) с учетом ККМ можно приближенно оценить по последующим формулам:

– для неионогенных ПАВ:

$$g \approx -\frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}, \quad (5.1)$$

– для ионогенных ПАВ:

$$g \approx -\frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}^\nu}, \quad (5.2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды; $\sigma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение раствора ПАВ при критической концентрации мицеллообразования; ККМ – критическая концентрация мицеллообразования ПАВ; ν – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы ПАВ.

Поверхностная активность ПАВ зависит от длины углеводородной цепи. Согласно правилу Дюкло – Траубе, в гомологическом ряду жирных кислот при удлинении углеводородной цепи на одну CH_2 -группу поверхностная активность увеличивается в 3–3,5 раза (в среднем в 3,2 раза).

5.2. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ

Возможность перехода растворов ПАВ в коллоидное состояние во многом обуславливается дифильностью строения их молекул, т. е. наличием у них полярной и неполярной частей. Благодаря этому молекулы ПАВ могут не только самопроизвольно адсорбироваться на различных границах раздела фаз, но и самопроизвольно ассоциировать в растворе, образуя мицеллы. При критической концентрации мицеллы имеют сферическую форму (мицеллы Гартли). Их размеры, а также число молекул ПАВ в них (число ассоциации или агрегации) могут быть довольно большими и определяются природой растворителя (его полярностью).

Характер ориентации молекул ПАВ в мицеллах зависит от природы растворителя и подобен их ориентации в адсорбционных слоях. Внутреннюю часть мицелл составляют лиофобные участки молекул ПАВ, а по периметру располагаются лиофильные группы, имеющие большее сродство к растворителю. В водных растворах ядро мицелл образуют углеводородные цепочки ПАВ (рис. 5.1, а), а гидратированные полярные группы их экранируют от среды.

В неполярных средах образуются обратные мицеллы, внутри которых располагаются полярные группы (рис. 5.1, б). Их образуют молекулы водонерастворимых ПАВ с большим углеводородным радикалом. Размеры таких мицелл меньше, чем у прямых мицелл.

ПАВ, способные к мицеллообразованию, имеют большие углеводородные радикалы. Чем больше длина углеводородного радикала, тем меньше растворимость ПАВ в воде и тем ниже ККМ.

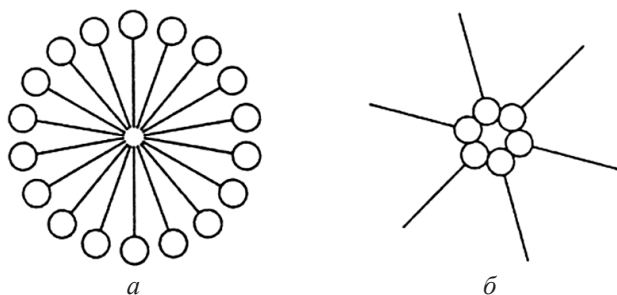


Рис. 5.1. Схематическое изображение мицеллы ПАВ в воде (а) и в неполярной среде (б)

Мицеллы образуются в растворах коллоидных ПАВ, молекулы которых обладают сильно выраженной дифильностью с невысокой растворимостью в воде. Чем больше размер неполярной части в молекуле ПАВ, тем меньше их растворимость в воде и тем ниже ККМ.

Зависимость между ККМ и числом CH_2 -звеньев в молекулах водорастворимых ПАВ выражается уравнением

$$\lg \text{ККМ} = A - Bn, \quad (5.3)$$

где A и B – константы для данного типа ПАВ (A зависит от природы и числа гидрофильных групп и температуры; B характеризует энергию растворения, приходящуюся на одну CH_2 -группу); n – число атомов углерода в алкильной цепи.

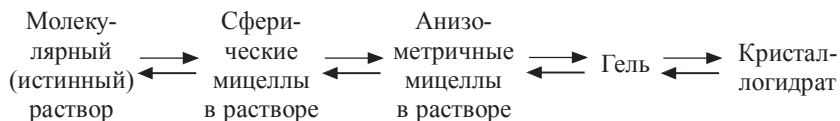
Значение ККМ водорастворимых ПАВ зависит от строения углеводородных цепочек (их разветвленности, наличия двойных связей, циклов и т. д.).

При добавлении индифферентных электролитов в растворы ионогенных ПАВ склонность поверхностно-активных ионов к ассоциации повышается, и значение ККМ уменьшается. Для таких систем можно записать:

$$\lg \text{ККМ} = A' - B'n - k' \lg C, \quad (5.4)$$

где A' и B' – постоянные, имеющие тот же физический смысл, что и константы A и B ; k – константа; C – общая концентрация противоионов индифферентного электролита.

Форма мицелл и их размеры не изменяются в довольно широком интервале концентраций. С ростом содержания ПАВ в растворе начинает появляться взаимодействие между мицеллами при концентрации ПАВ, превышающих ККМ в 10–50 раз, они укрупняются, образуя вначале мицеллы цилиндрической формы, а затем при более высоких концентрациях – палочкообразные, дискообразные и пластинчатые мицеллы с резко выраженной анизотропией. При еще более высоких значениях концентрации ПАВ в растворах возникают пространственные сетки, и они переходят в состояние геля. Эти системы ведут себя как жидкие кристаллы. Таким образом, при изменении содержания компонентов, системы ПАВ – вода проходит ряд равновесных состояний:



Из этого следует, что образование мицеллярного раствора ПАВ может происходить не только путем ассоциации молекул (ионов) ПАВ, но и обратным способом – в результате самопроизвольного диспергирования кристаллогидратов.

Солюбилизация является важным свойством растворов ПАВ, связанным с мицеллярной структурой. При введении в концентрированные растворы ПАВ практически нерастворимых веществ последние способны коллоидно растворяться или солюбилизоваться. В результате этого процесса образуются прозрачные термодинамически равновесные растворы. Вещество, растворимое в ПАВ, называется солюбилизатом.

Суть процесса сводится к тому, что неполярные углеводороды растворяются в ядре мицеллы (рис. 5.2, а), а полярные органические вещества (спирты, амины) располагаются в мицелле так, что их углеводородные цепи направлены внутрь мицеллы, а полярные группы – в водную среду (рис. 5.2, б).

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и соответственно к увеличению их размеров. Количество солюбилизованного вещества возрастает пропорционально концентрации раствора ПАВ.

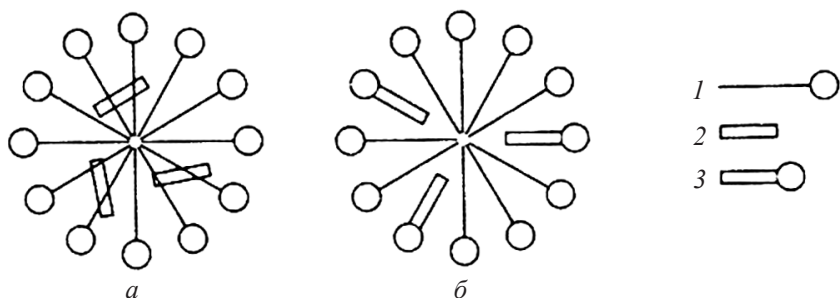


Рис. 5.2. Солюбилизация неполярных углеводов (а) и полярных веществ (б) в прямых мицеллах ПАВ:

1 – молекулы ПАВ; 2 – молекулы неполярного вещества; 3 – молекулы полярного вещества

5.3. Методы определения критической концентрации мицеллообразования

При образовании мицелл в растворах коллоидных ПАВ происходит резкое изменение их свойств, которое в большинстве случаев выражается в появлении характерных изломов на зависимостях «свойство – концентрация ПАВ» (рис. 5.3). По точкам этих изломов можно с большой точностью определить значения ККМ.

Одна ветвь при более низких концентрациях описывает свойства системы в молекулярном состоянии, а другая – в коллоидном. Абсциссу точки излома условно считают соответствующей переходу молекул в мицеллу, т. е. критической концентрацией мицеллообразования.

Для определения ККМ чаще используется кондуктометрический метод и метод, основанный на измерении поверхностного натяжения растворов ПАВ.

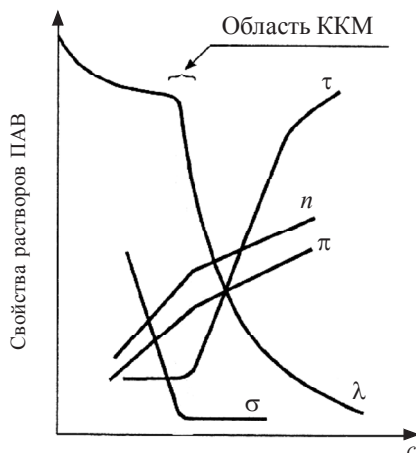


Рис. 5.3. Зависимость мутности τ , эквивалентной электропроводности λ , поверхностного натяжения σ , показателя преломления n , осмотического давления π ионогенного ПАВ в воде от его концентрации

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 5.1.

По данным кондуктометрического метода графически определите ККМ водного раствора лаурата натрия:

Концентрация мыла C , кг/м ³	2	3	4	10	20	30
Удельная электропроводность, $\chi \cdot 10^5$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	0,5	0,77	1,27	1,67	2,43	3,2

Решение:

По табличным данным строим график в координатах $\chi = f(C)$ и находим точку излома, соответствующую ККМ. Как следует из рисунка 5.4, ККМ равна 5 кг/м³.

Пример 5.2.

Критическая концентрация мицеллообразования додецилсульфата натрия при 20, 40 и 600 °С составляет соответственно

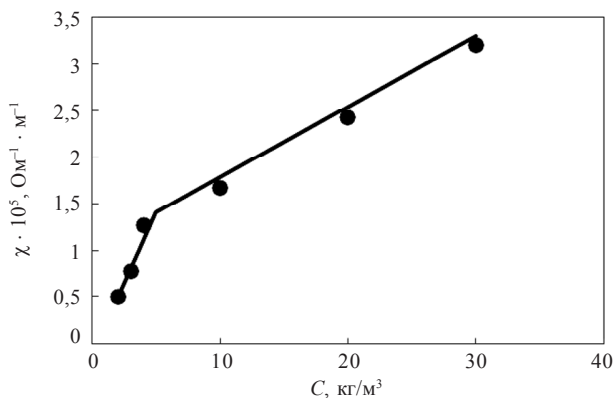


Рис. 5.4. Определению ККМ раствора лаурата натрия

$1,51 \cdot 10^{-3}$; $1,62 \cdot 10^{-3}$ и $1,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте стандартную теплоту, энергию Гиббса и энтропию мицеллообразования при 20°C .

Решение:

Теплоту мицеллообразования q определяем по температурной зависимости ККМ:

$$\ln \text{ККМ} = \frac{\Delta H_M^0}{RT} + \text{const} = -\frac{3q}{RT} + \text{const}.$$

Рассчитываем значения $\ln \text{ККМ}$ и $(1/T)$:

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

Строим график зависимости $\ln \text{ККМ} = f(1/T)$ (рис. 5.5). Теплоту мицеллообразования определяем по тангенсу угла $\text{tg} \alpha$ наклона прямой.

Выбираем на прямой две точки с координатами $(3 \cdot 10^{-3}; -6,285)$ и $(3,4 \cdot 10^{-3}; 6,5)$ и считаем тангенс угла наклона $\text{tg} \alpha$:

$$\text{tg} \alpha = \frac{-6,285 - (-6,5)}{(3 - 3,4) \cdot 10^{-3}} = -0,537 \cdot 10^3 = -537,$$

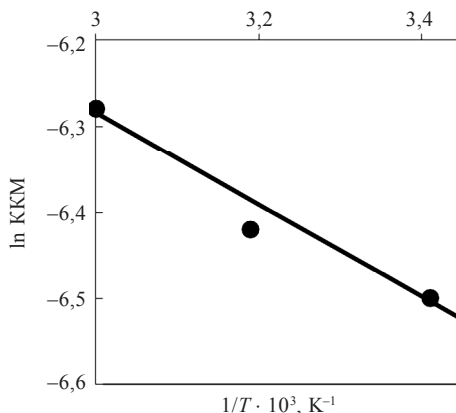


Рис. 5.5. Определение теплоты мицеллообразования додецилсульфата натрия

отсюда $q = 8,31 \cdot (-537) = -4462 \text{ Дж/моль} = -4,462 \text{ кДж/моль}$.

Энергию Гиббса рассчитываем по соотношению:

$$\Delta G_{\text{М}}^0 = RT \ln \text{ККМ} = 8,314 \cdot 293 \cdot \ln(1,51 \cdot 10^{-3}) = -15,83 \text{ кДж/моль}.$$

Энтропию мицеллообразования находим, пользуясь термодинамическим уравнением $\Delta G_{\text{М}}^0 = \Delta H_{\text{М}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{М}}^0$.

$$\Delta S_{\text{М}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{М}}^0 - \Delta G_{\text{М}}^0}{T} = \frac{-4,46 - (-15,83)}{293} = 0,039 \text{ кДж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

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

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg_{\text{ККМ}}$	$\sigma_{\text{ККМ}}$	σ_0
30	-1,68	40	71,18
50	-1,68	38	67,91
90	-1,68	31	60,75

Рассчитайте стандартную теплоту, энергию Гиббса и энтропию мицеллообразования при 50 °С.

5.2. Определите ККМ додецилсульфата натрия по следующим данным:

$\lg C$	-2,4	-2,18	-2,08	-2,03	-2,01	-1,99	-1,95	-1,82
σ , дин/см	5,4	47	43	42	41	41	41	41

Концентрация ПАВ выражена в моль/л.

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

$C \cdot 10^3$, моль/л	9,1	9,38	9,54	9,78	10,02	10,26	10,50
Δn	54	47	43	42	41	41	41

Определите ККМ додецилсульфата натрия.

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

$\lg C$	-0,4	-0,25	-0,17	-0,125	0,075	0,17	0,3
$\lg \chi$	2,01	1,95	1,90	1,85	1,80	1,70	1,70

Концентрация ПАВ выражена в г/100 мл.

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

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

Поверхностное натяжение σ в Нм/м. Концентрация ПАВ выражена в моль/л.

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

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

Проанализируйте влияние электролита.

5.7. Определите ККМ алкилбензосульфата натрия по следующим данным:

$\lg C$	-1,4	-1,17	-1,07	-1,02	-1,00	-0,98	-0,94	-0,83
σ , дин/см	44	37	33	32	31	30	30	30

Концентрация ПАВ выражена в моль/л.

5.8. Определите ККМ моющего средства алкилсульфата натрия по следующим данным:

$\lg C$	-2,2	-2,00	-1,88	-1,83	-1,81	-1,79	-1,75	-1,62
σ , дин/см	50	43	39	38	37	36	35	36

Концентрация ПАВ выражена в моль/л.

5.9. По данным измерения удельной электропроводности раствора алкилбензосульфата натрия определите ККМ:

$\lg C$	-0,35	-0,22	-0,15	-0,115	0,065	0,016	0,28
$\lg \chi$	1,98	1,95	1,88	1,83	1,78	1,68	1,67

Концентрация ПАВ выражена в г/100 мл.

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

$\lg C$	-0,32	-0,28	-0,20	-0,14	0,08	0,19	0,33
$\lg \chi$	2,20	2,10	1,95	1,90	1,85	1,75	1,74

Концентрация ПАВ выражена в г/100 мл.

5.11. По данным измерения удельной электропроводности раствора алкилбензосульфата натрия определите ККМ:

$\lg C$	-0,30	-0,21	-0,19	-0,11	0,09	0,20	0,35
$\lg \chi$	2,50	2,30	2,10	2,02	1,90	-1,80	-1,80

Концентрация ПАВ выражена в г/100мл.

5.12. По данным измерения удельной электропроводности раствора тетрапропиленбензосульфата определите ККМ:

$\lg C$	-0,25	-0,17	-0,14	-0,11	0,07	0,21	0,32
$\lg \chi$	2,41	2,25	2,05	1,95	1,80	1,67	1,66

Концентрация ПАВ выражена в г/100 мл.

6. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем вещества и объемной фазой.

Адсорбция сопровождается уменьшением поверхностной энергии (поверхностного натяжения на межфазной границе) и наблюдается в многокомпонентных системах. При этом в первую очередь будет перераспределяться тот компонент, который сильнее уменьшает поверхностное натяжение.

Принято вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называть **адсорбентом**, а вещество, которое адсорбируется – **адсорбатом**. Процесс, обратный адсорбции, называется **десорбцией**.

Для количественного описания адсорбции применяют две величины:

1) абсолютную величину адсорбции A , представляющую собой количество вещества (адсорбата), адсорбированное единицей площади поверхности или единицей массы адсорбента;

2) избыточную или гиббсовскую адсорбцию Γ , определяемую избытком вещества (компонента) в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе, отнесенным к единице площади поверхности или к единице массы адсорбата.

Единицами измерения адсорбции являются моль/ м^2 , моль/кг, моль/ м^3 , кг/ м^2 , кг/кг, кг/ м^3 , а также некоторые другие, например такие, как мг-экв/г, $\text{м}^3/\text{кг}$.

6.1. Классификация адсорбционных процессов

По типу взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом адсорбцию можно классифицировать:

1) **физическая адсорбция** – осуществляется за счет межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса и за счет водородных связей;

2) **химическая адсорбция (хемосорбция)** – возникает в результате химического взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента с образованием нового поверхностного соединения;

3) **ионный обмен** – эквивалентный обмен ионов (катионов или анионов) между поверхностью адсорбента и объемной фазой, ионы которой способны к эквивалентному обмену.

Отличительными особенностями физической адсорбции являются обратимость процесса; малая специфичность (на полярных сорбентах адсорбируются полярные вещества, а на неполярных – неполярные); незначительная теплота адсорбции (8–40 кДж/моль, что соизмеримо с теплотой конденсации). С повышением температуры адсорбция уменьшается, так как возрастает скорость десорбции.

Для химической адсорбции характерна необратимость процесса; специфичность (адсорбция происходит, только если возможна химическая реакция); высокая теплота адсорбции (800–1000 кДж/моль, т. е. сопоставима с тепловыми эффектами химических реакций). Повышение температуры приводит к увеличению хемосорбции, так как возрастает скорость химического взаимодействия.

6.2. Изотермы адсорбции

Процесс адсорбции может происходить на межфазных границах: газ – жидкость, газ – твердое, жидкость – жидкость, жидкость – твердое.

Величина адсорбции из растворов зависит от концентрации в нем адсорбата, а адсорбция газа определяется его давлением при постоянной температуре.

Зависимости $A = f(c)_T$; $A = f(P)_T$ – называются *изотермами адсорбции*. Зависимость $A = f(T)_C$ – *изопикной адсорбции*; зависимость $A = f(T)_P$ – *изобарой адсорбции*; зависимость $C = f(T)_A$; $P = f(T)_A$ – *изостерами адсорбции*.

Так как проще поддерживать постоянной температуру, поэтому чаще всего адсорбцию описывают изотермой. Используя изотермы адсорбции, полученные при различных температурах, можно построить изопикну и изостеру адсорбции.

На рис. 6.1 представлен вид изотерм при физической адсорбции при различных температурах процесса ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$).

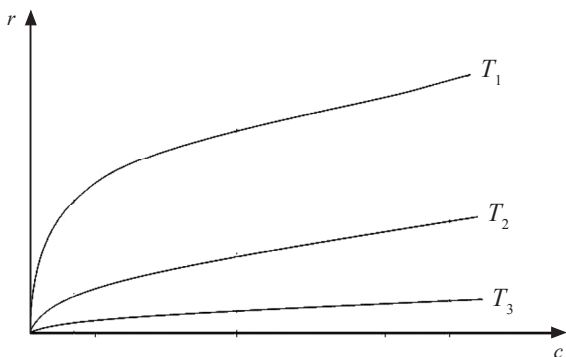


Рис. 6.1. Изотермы физической адсорбции при различных температурах $T_1 < T_2 < T_3$

6.3. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса

Исходя из второго начала термодинамики, Дж. Гиббс вывел важное уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение (σ) раствора:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (6.1)$$

где Γ_i – гиббсовская адсорбция, т. е. поверхностный избыток i -го компонента на поверхности по сравнению с объемом; μ_i – химический потенциал i -го компонента системы.

Для растворов это уравнение принимает следующий вид:

$$\Gamma_i = -\frac{d\sigma}{d\mu_i} = -\frac{a_i}{RT} \left(\frac{d\sigma}{da_i} \right). \quad (6.2)$$

Для разбавленных растворов, где $a_i \approx C_i$ уравнение Гиббса будет иметь вид:

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \frac{d\sigma}{dC_i}. \quad (6.3)$$

Анализ уравнения (6.3) показывает, что:

1) если $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, то $\Gamma > 0$, т. е. вещество концентрируется на поверхности;

2) если $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, то $\Gamma < 0$, т. е. вещество уходит с поверхности в объем.

Таким образом, для расчета адсорбции нужно знать изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ раствора ПАВ. В нескольких точках изотермы методом касательных находят значение производной $\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)$, далее по уравнению (6.3) рассчитывают удельную адсорбцию Γ при этих концентрациях. Обобщая полученные результаты, строят график $\Gamma = f(C)$.

6.4. Теории адсорбции

6.4.1. Уравнение Генри

Форма изотермы адсорбции на твердых телах зависит от многих параметров: свойств адсорбента и адсорбата; взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата; взаимодействия молекул адсор-

бата между собой в жидкой или газовой фазе и в адсорбированном состоянии.

Разделим изотерму адсорбции (рис. 6.2) на три участка и рассмотрим каждый из них.

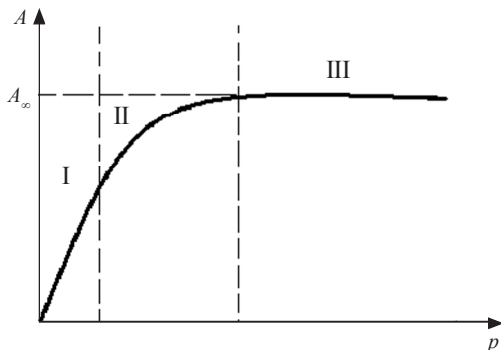


Рис. 6.2. Изотерма адсорбции

В области малых концентраций или давлений (участок I), соответствующих малым заполнениям поверхности, взаимодействие между молекулами адсорбата незначительное. Зависимости $A = f_T(C)$ или $A = f_T(P)$ сводятся к простейшей форме, которая описывается уравнением Генри и соответствует линейному участку на кривой:

$$A = k_T C \quad \text{или} \quad A = k_T P, \quad (6.4)$$

где k_T – константа распределения или константа Генри; C – концентрация адсорбата в объемной фазе; P – давление пара или газа (адсорбата).

Любая изотерма в области низких концентраций и давлений описывается уравнением Генри.

Участок II – скорость адсорбции уменьшается по сравнению с I участком, но остается выше скорости десорбции.

Участок III – адсорбция достигает максимального значения (предельного), т. е. вся поверхность сорбента заполнена адсорбатом.

Предельная адсорбция не зависит от концентрации или давления, а определяется температурой и размерами адсорбированных молекул (S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой).

6.4.2. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Теория Ленгмюра является фундаментальным вкладом в теорию адсорбции. Она позволяет учесть отклонения от закона Генри, связанные с ограниченной поверхностью адсорбента. Выводы изотермы Ленгмюра базируются на трех постулатах:

1) адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, образуя на поверхности адсорбента мономолекулярный слой;

2) адсорбционные центры энергетически эквипотенциальны, т. е. равны по своей энергии;

3) адсорбируемые молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Аналитическим выражением изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра в широкой области концентраций (или давлений) на энергетически эквипотенциальной поверхности являются уравнения:

$$A = A_{\infty} \frac{kC}{1 + kC} \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} \frac{kP}{1 + kP} \quad (\text{для газов}), \quad (6.5)$$

где k – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбента с адсорбатом (чем сильнее это взаимодействие, тем выше константа адсорбционного равновесия); A_{∞} – емкость адсорбционного монослоя или число адсорбированных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента (величина предельной адсорбции при монослойном заполнении поверхности адсорбента молекулами адсорбата).

При очень малых заполнениях поверхности адсорбента, когда $C \rightarrow 0$ или $p \rightarrow 0$ из выражения (6.5) получаем:

$$A = A_{\infty} k \cdot C \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} k \cdot P. \quad (6.6)$$

Таким образом, в области низких концентраций (или давлений) уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри.

Заполнение поверхности адсорбента определяется **степенью заполнения** Θ :

$$\frac{A}{A_{\infty}} = \Theta. \quad (6.7)$$

При больших концентрация или давлениях, когда $kC \gg 1$ или $kP \gg 1$ из выражения (6.5) получаем:

$$A = A_{\infty}, \quad (6.8)$$

т. е. величина адсорбции перестает зависеть от давления или концентрации адсорбата.

Изотерма Ленгмюра обычно решается графическим путем. Для этого выражение (6.5) приводится к линейной форме:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}k} + \frac{1}{A_{\infty}}C \quad \text{или} \quad \frac{P}{A} = \frac{1}{A_{\infty}k} + \frac{1}{A_{\infty}}P. \quad (6.9)$$

Полученные линейные зависимости в координатах $\left(\frac{C}{A}\right) = f(C)$ или $\left(\frac{P}{A}\right) = f(P)$ (рис. 6.3) позволяют определить константу адсорбционного равновесия (k) и величину предельной адсорбции (A_{∞}).

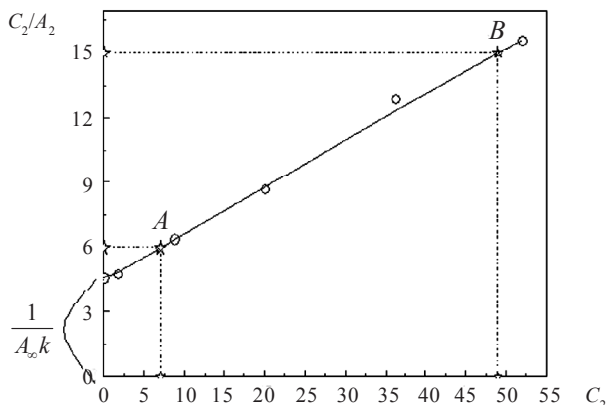


Рис. 6.3. Графическое решение изотермы Ленгмюра

Определяем тангенс угла наклона по двум точкам на прямой, который позволит рассчитать значение предельной адсорбции:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\left(\frac{C}{A}\right)_B - \left(\frac{C}{A}\right)_A}{(C)_B - (C)_A},$$

т. к. $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_\infty} \Rightarrow A_\infty = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}.$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $\frac{1}{A_\infty \cdot k}$, отсюда мы находим константу адсорбционного обмена k .

Значение предельной адсорбции позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента

$$S_{\text{уд}} = A_\infty N_A S_0, \quad (6.10)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой; N_A – число Авогадро.

6.4.3. Адсорбционное уравнение Фрейндлиха

Уравнение Ленгмюра справедливо для однородных поверхностей. На реальных твердых телах из-за неоднородности их геометрии адсорбционные центры энергетически неэквивалентны.

В области средних концентраций и давлений (участок II на рис. 6.2) адсорбция на твердых телах хорошо описывается уравнением Фрейндлиха, теоретический вывод которого предполагает экспоненциальное распределение адсорбционных центров по энергии:

$$A = kC^{\frac{1}{n}} \quad \text{или} \quad A = kP^{\frac{1}{n}} \quad (\text{для газов}), \quad (6.11)$$

где k , n – константы, характерные для каждой системы.

Физический смысл k в том, что она равна величине адсорбции при равновесной концентрации равной единице (если $c = 1$ моль/л, то $k = A$). Постоянная k зависит от природы адсорбента и адсорбата.

Значение адсорбционного показателя $1/n$ лежит в пределах от 0,1 до 1 и зависит от температуры и природы адсорбата.

Постоянные в уравнении Фрейндлиха k , n находят путем графического решения после приведения его к виду прямой логарифмированием:

$$\ln A = \ln k + \frac{1}{n} \ln P. \quad (6.12)$$

Перед логарифмированием все данные переводим в систему СИ.

Из графика в координатах $\ln A = f(\ln C)$ (рис. 6.4) легко определяются обе константы: тангенс угла наклона равен $1/n$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат $\ln k$, что позволяет определить k .

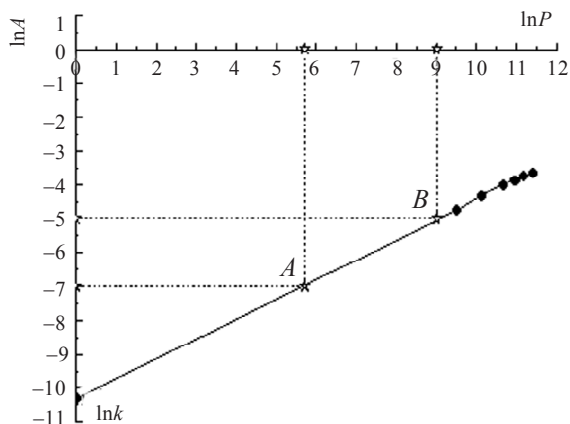


Рис. 6.4. Графическое решение изотермы Фрейндлиха

Для определения тангенса угла наклона на прямой указываются две точки проводится расчет по их координатам:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(\ln A)_A - (\ln A)_B}{(\ln P)_A - (\ln P)_B},$$

таким образом, $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} \Rightarrow n = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}$.

6.4.4. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

В реальных условиях на поверхности редко формируется мономолекулярный слой. Это идет только при низких давлениях и концентрации.

Мономолекулярный адсорбционный слой не полностью компенсирует поверхностную энергию адсорбента.

Поверхностные силы влияют на формирование второго, третьего и т. д. адсорбционных слоев.

Идет вынужденная конденсация газа на поверхности – полимолекулярная адсорбция.

Современная теория полимолекулярной адсорбции применительно к адсорбции паров была предложена Брунауэром, Эмметом, Теллером и получила название теории БЭТ. По этой теории адсорбционная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных компонентов – молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя. Цепочки не взаимодействуют между собой. Сходство с теорией Ленгмюра – в наличии активных центров. Процесс адсорбции рассматривается как серия последовательных квазихимических реакций. Графически изотерма полимолекулярной адсорбции представлена на рис. 6.5.

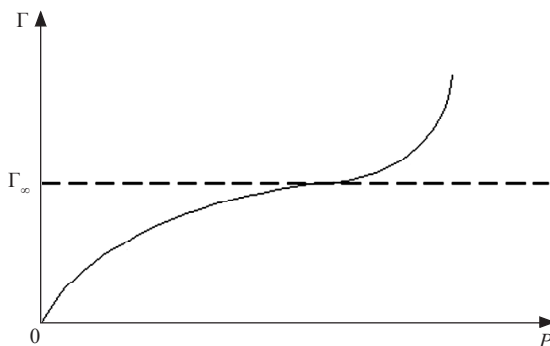


Рис. 6.5. Изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ

В результате было выведено следующее уравнение:

$$A = \frac{A_{\infty} c P / P_s}{(1 - P / P_s)[1 + (c - 1) P / P_s]}, \quad (6.13)$$

где P_s – давление насыщенного пара при данной температуре; P/P_s – относительное давление пара; c – константа, представляющая отношение константы адсорбционного равновесия и процесса конденсации k_p/k_L .

Изотерма БЭТ включает в себя частные случаи изотермы Генри и Ленгмюра.

На теории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков и других материалов. При использовании графического решения линейная форма изотермы БЭТ имеет вид:

$$\frac{P/P_s}{A \cdot (1 - P/P_s)} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} \cdot C} \cdot P/P_s. \quad (6.14)$$

График строится в координатах $\left(\frac{P/P_s}{A(1 - P/P_s)} \right) = f(P/P_s)$ (рис. 6.6).

По графику определяем $\frac{1}{A_{\infty} \cdot C}$, как отрезок, отсекаемый на оси ординат. Тангенс угла наклона определяем по координатам двух точек на прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\left(\frac{P/P_s}{A \cdot (1 - P/P_s)} \right)_A - \left(\frac{P/P_s}{A \cdot (1 - P/P_s)} \right)_B}{\left(P/P_s \right)_A - \left(P/P_s \right)_B} = \frac{(C - 1)}{A_{\infty} \cdot C}.$$

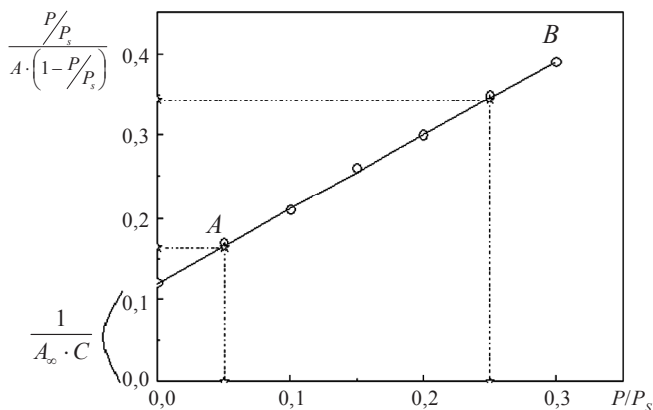


Рис. 6.6. Графическое решение изотермы БЭТ

Решаем систему уравнений. Определяем C , а затем A_∞ . Рассчитываем удельную поверхность по уравнению (6.10).

6.5. Адсорбенты и их свойства

Адсорбенты – это искусственные и природные тела с развитой поверхностью, которая хорошо поглощает (адсорбирует) вещества из газов и растворов. Адсорбционные свойства сорбентов зависят от химического состава и физического состояния поверхности, от характера пористости и удельной поверхности.

По химической природе адсорбенты можно разделить на природные и синтетические, органические и неорганические:

- **природные:** кристаллические силикаты, некоторые минералы, цеолиты, гуминовые кислоты, угли, глины.
- **синтетические:** силикагели, ионообменные смолы.

В зависимости от состояния поверхности адсорбенты делятся на непористые и пористые.

К непористым можно отнести молотые кристаллы, мелкокристаллические осадки, частицы дымов, сажи, аэросил, удельные поверхности которых составляют от $1 \text{ м}^2/\text{г}$ до $500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Удельная же поверхность пористых сорбентов (силикагелей, алюмогелей, алюмосиликатных катализаторов, активированных углей) достигает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

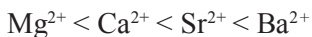
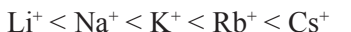
В адсорбционной технике широкое распространение нашли углеродные сорбенты – активированные угли. Уголь для адсорбции получают путем высокотемпературной обработки без доступа воздуха из различных ископаемых углей, древесины, торфа и других веществ, богатых углеродом. Для повышения адсорбционной способности полуфабрикат обрабатывают инертными газами. После очистки пор вводят добавки, которые способствуют хемосорбции. Полученные таким образом угли и называют **активированными**. Активированные угли хорошо адсорбируют неполярные органические вещества. Они применяются для осветления растворов, очистки воздуха от вредных газов и т. д.

Наряду с активированными углями широкое распространение получили **ионообменные смолы**, которые используют для обессоливания воды, извлечения и разделения редких элементов, очистки продуктов органического и неорганического синтеза.

Смолы, способные обменивать катионы, называют **катионитами**. Они содержат группы: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ (фенольные). Примерами катионитов являются фенолформальдегидные смолы. Смолы, способные обменивать анионы, называют **анионитами**, они содержат активные группы: $-\text{NH}_2$; $=\text{NH}$; $\equiv\text{N}$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. Смолы, способные обменивать как анионы, так и катионы, называют **амфолитами**.

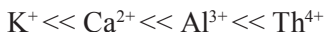
На адсорбцию ионов большое влияние оказывает величина радиуса иона. Чем больше кристаллический радиус иона при одинаковом заряде, тем лучше он адсорбируется, так как с увеличением радиуса иона возрастает его поляризуемость. Одновременно увеличение радиуса иона приводит к уменьшению гидратации иона, что облегчает адсорбцию.

В соответствии с этим ионы можно расположить по возрастающей способности к адсорбции (лиотропные ряды):



—————→
адсорбционная способность возрастает

Чем больше заряд иона, тем сильнее ион притягивается противоположно заряженной поверхностью твердого тела, тем сильнее адсорбция:



—————→
усиление адсорбции

Преимущества ионообменных смол заключаются в высокой механической прочности, высокой химической стойкости, селективности, большой сорбционной емкости, так как обмен ионами часто идет по всему объему смолы, а структура смолы обычно проницаема для ионов, находящихся в растворе. Размеры зерен ионитов находятся в пределах от 0,25 до 2,0 мм.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 6.1.

По экспериментальным данным (табл. 6.1) построить изотерму адсорбции $V = f(P)$ и ее линейную зависимость $P/V = f(P)$.

Т а б л и ц а 6.1

Зависимость величины адсорбции от давления

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,67	8,83	20,0	36,3	52,0
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{г}$	3,47	13,83	23,00	27,94	33,43

Определить константы уравнения. Найти степень заполнения адсорбента при давлении $2,7 \cdot 10^4$ Па. При каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

Решение:

Строим зависимости адсорбции от концентрации $V=f(P)$ и линейную зависимость в координатах $P/V=f(P)$.

Заполняем табл. 6.2 для построения линейной зависимости уравнения Ленгмюра.

Т а б л и ц а 6.2

Данные для построения линейной зависимости
уравнения Ленгмюра

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,67	8,83	20,0	36,3	52,0
$P/V \cdot 10^{-8}, \text{ Па/м}^3$	4,8	6,4	8,7	12,9	15,6

По линейной зависимости (рис. 6.7) определяем константы уравнения Ленгмюра:

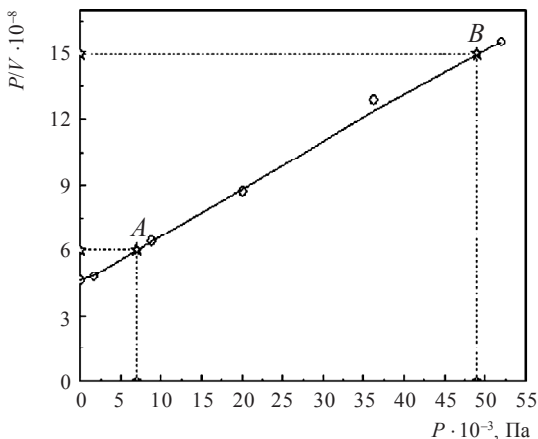


Рис. 6.7. Линейная зависимость уравнения Ленгмюра

1) Находим тангенс угла наклона по координатам двух точек на построенной кривой

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\left(\frac{P}{V}\right)_A - \left(\frac{P}{V}\right)_B}{P_A - P_B} = \frac{(15 - 8) \cdot 10^8}{(49 - 7) \cdot 10^3} = 2,14 \cdot 10^4 \text{ г/м}^3.$$

2) Находим значение предельной адсорбции

$$V_{\infty} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{1}{2,14 \cdot 10^4} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{г}.$$

3) Отрезок, отсекаемый на оси ординат, составляет

$$\frac{1}{V_{\infty} \cdot k} = 4,6 \cdot 10^8,$$

таким образом, постоянная адсорбционного обмена равна

$$k = \frac{1}{V_{\infty} \cdot 4,6 \cdot 10^8} = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{-5} \cdot 4,6 \cdot 10^8} = 4,7 \cdot 10^{-5}.$$

4) Степень заполнения сорбента составляет $\Theta = \frac{V}{V_{\infty}}$. Необ-

ходимо найти адсорбцию при указанном давлении $P = 2,7 \cdot 10^4$ Па по уравнению Ленгмюра:

$$V = 4,6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{4,7 \cdot 10^{-5} \cdot 2,7 \cdot 10^4}{1 + 4,7 \cdot 10^{-5} \cdot 2,7 \cdot 10^4} = 2,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{г}.$$

Степень заполнения сорбента составит $\Theta = \frac{2,58 \cdot 10^{-5}}{4,6 \cdot 10^{-5}} = 0,56$.

5) Определим давление при степени заполнения 0,4, так как $\Theta = 0,4$, то $V = 0,4 \cdot 4,6 \cdot 10^{-5} = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{г}$.

Рассчитаем давление из уравнения Ленгмюра

$$P = \frac{V}{k(V_{\infty} - V)} = \frac{1,84 \cdot 10^{-5}}{4,7 \cdot 10^{-5} \cdot (4,6 \cdot 10^{-5} - 1,84 \cdot 10^{-5})} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Пример 6.2.

Показать, что адсорбция СО на угле (табл. 6.3) подчиняется уравнению Фрейндлиха и найти константы этого уравнения.

Т а б л и ц а 6.3

Данные зависимости адсорбции СО на угле от давления

P , см рт. ст.	10,1	18,8	32,0	43,0	54,0	67,0
A , см ³ /г	8,54	13,1	18,2	21,0	23,8	26,3

Решение:

При расчетах все данные перевести в систему СИ: давление в Па, адсорбцию – в м³/кг, т. е. 1 см рт. ст. = 1333,3 Па; см³/г = 10⁻³ м³/кг. Для графической обработки данных заполняем табл. 6.4

Т а б л и ц а 6.4

Сводная таблица для обработки данных по уравнению Фрейндлиха

P , см рт. ст.	10,1	18,8	32,0	43,0	54,0	67,0
A , см ³ /г	8,54	13,1	18,2	21,0	23,8	26,3
$P \cdot 10^{-4}$, Па	1,35	2,51	4,27	5,73	7,20	8,93
$A \cdot 10^3$, м ³ /кг	8,54	13,1	18,2	21,0	23,8	26,3
$\ln P$	9,51	10,12	10,66	10,96	11,18	11,40
$\ln A$	-4,76	-4,33	-4,01	-3,86	-3,73	-3,63

Строим линейную зависимость по уравнению Фрейндлиха (рис. 6.8) и находим по данной зависимости постоянные уравнения:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} = \frac{\ln A_A - \ln A_B}{\ln P_A - \ln P_B} = \frac{-7 - (-5)}{5,7 - 9} = \frac{-2}{-3,3} = 0,61,$$

$$n = \frac{1}{0,61} = 1,64,$$

$$\ln k = -10,3 \Rightarrow k = e^{-10,3} = 3,36 \cdot 10^{-5}.$$

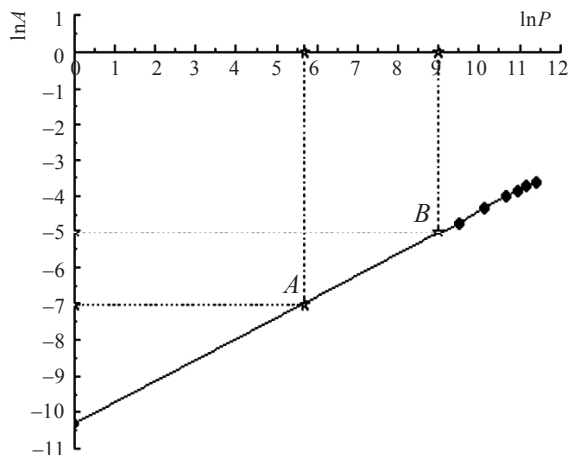


Рис. 6.8. Линейная зависимость уравнения Фрейндлиха

Пример 6.3.

По изотерме адсорбции бензола (табл. 6.5) определить удельную поверхность адсорбента, если $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Т а б л и ц а 6.5

Данные изотермы адсорбции бензола

P/P_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
A , моль/кг	0,31	0,53	0,69	0,83	0,96	1,10

Решение:

Решение данной задачи заключается в обработке данных по уравнению полимолекулярной адсорбции. Для начала необходимо найти значения $\frac{P/P_s}{A(1 - P/P_s)}$ и заполнить табл. 6.6.

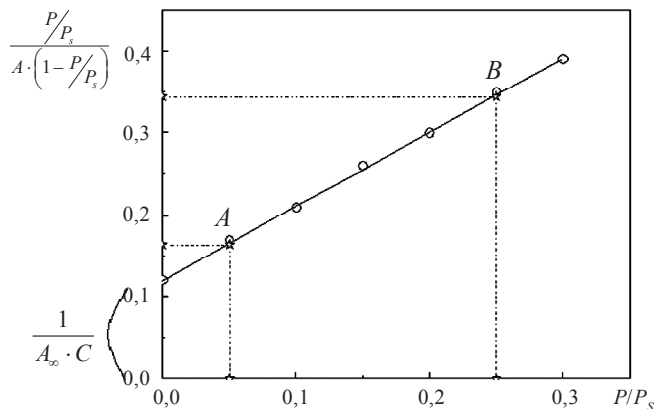
$$\frac{P/P_s}{A(1 - P/P_s)}$$

Т а б л и ц а 6.6

**Данные для обработки
по уравнению полимолекулярной адсорбции**

P/P_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$\frac{P/P_s}{A(1-P/P_s)}$	017	0,21	0,26	0,30	0,35	0,39

Строим зависимость $\frac{P/P_s}{A(1-P/P_s)} = f(P/P_s)$ (рис. 6.9).



6.9. Линейная зависимость по теории полимолекулярной адсорбции

Определяем тангенс угла наклона по координатам двух точек на прямой и отрезок, отсекаемый на оси ординат, что позволит рассчитать значений предельной адсорбции:

$$\frac{1}{A_\infty \cdot C} = 0,12,$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\left(\frac{P/P_s}{A \cdot \left(1 - P/P_s \right)} \right)_A - \left(\frac{P/P_s}{A \cdot \left(1 - P/P_s \right)} \right)_B}{\left(\frac{P/P_s}{A} \right)_A - \left(\frac{P/P_s}{A} \right)_B} = \frac{0,164 - 0,344}{0,05 - 0,25} = 0,9.$$

Решаем систему из двух неизвестных

$$\begin{cases} \frac{C-1}{A_\infty \cdot C} = 0,9 \\ \frac{1}{A_\infty \cdot C} = 0,12 \end{cases} \Rightarrow \frac{1}{A_\infty \cdot C} (C-1) = 0,9,$$

$$0,12 \cdot (C-1) = 0,9 \Rightarrow (C-1) = \frac{0,9}{0,12} = 7,5 \Rightarrow C = 7,5 + 1 = 8,5,$$

$$\frac{1}{A_\infty \cdot C} = 0,12 \Rightarrow A_\infty = \frac{1}{0,12 \cdot 8,5} = 0,98 \text{ моль/кг}.$$

$$S_{\text{уд}} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0 = 0,98 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 49 \cdot 10^{-20} = 2,89 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

6.1. Покажите, что адсорбция метана на слюде подчиняется уравнению Ленгмюра, и найдите графически константы этого уравнения по следующим данным:

Давление, $P \cdot 10^{-5}$, Па	19,2	15,2	1,6	1,2	0,4
Адсорбированное количество, $\text{мм}^3/\text{см}^2$	65,0	59,9	11,7	11,2	4,0

6.2. Покажите, что адсорбция аргона на стекле подчиняется уравнению Ленгмюра, и найдите графически константы этого уравнения по следующим данным:

Давление, $P \cdot 10^{-5}$, Па	73,0	37,3	19,6	10,6	5,7	2,2	1,0
Адсорбированное количество, $\text{мм}^3/\text{см}^2$	9,4	7,5	6,3	4,3	2,56	1,2	0,4

6.3. Покажите, что адсорбция окиси углерода на кокосовом угле подчиняется уравнению Фрейндлиха, и найдите графически константы этого уравнения по следующим данным:

Давление, см рт. ст.	10,1	18,8	32	43	54	67
Адсорбированное количество, $\text{см}^3/\text{г}$	8,54	13,1	18,2	21	23,8	26,3

6.4. Покажите, что адсорбция окиси углерода на кокосовом угле подчиняется уравнению Фрейндлиха, и найдите графически константы этого уравнения по следующим данным:

Давление, см рт. ст.	7,3	18,0	30,4	54,0	88,2
Адсорбированное количество, $\text{см}^3/\text{г}$	2,34	5,17	7,84	11,9	16,5

6.5. Покажите, что адсорбция аргона на кокосовом угле подчиняется уравнению Фрейндлиха, и найдите графически константы этого уравнения по следующим данным:

Давление, см рт. ст.	5,42	9,84	12,9	21,8	29,5	56,4
Адсорбированное количество, $\text{см}^3/\text{г}$	9,9	15,4	18,6	24,0	28,8	39,4

6.6. Количество V азота (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 273 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	1,62	5,30	17,30	30,70	44,50
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{кг}$	0,31	0,99	3,04	5,10	6,90

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $2 \cdot 10^4$ Па; определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

6.7. Количество (V) CO_2 (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 273 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	4,20	8,10	11,70	16,5	24,00
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	12,73	21,20	26,4	32,20	38,60

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $2 \cdot 10^4$ Па; определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

6.8. Количество (V) CO (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 273 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	9,8	24,2	41,3	60,0	72,50
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	2,53	5,57	8,43	11,20	12,85

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $5 \cdot 10^4$ Па; определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

6.9. Количество (V) NH_3 (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 273 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	10,5	21,6	42,7	65,6	85,2
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	60,40	90,3	115,7	127,0	132,40

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $5 \cdot 10^4$ Па; определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

6.10. Количество (V) H_2 (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 273 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	27,6	43,4	57,4	72,2	86,1
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	0,447	0,698	0,915	1,142	1,352

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $2 \cdot 10^4$ Па; определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

6.11. Количество (V) этилена (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 273 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	9,35	12,45	22,5	42,6	82,50
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	39,5	42,8	49,9	56,5	64,5

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $5 \cdot 10^4$ Па; определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

6.12. Количество (V) N_2 (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 194,5 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	1,67	8,83	20,0	36,3	52,0
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	3,47	13,83	23,0	27,94	33,43

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $2,7 \cdot 10^4$ Па; определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

6.13. Количество (V) аргона (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 194,5 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	3,22	7,25	13,15	17,25	39,5
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	5,09	10,02	15,56	18,81	29,14

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $3 \cdot 10^4$ Па; при каком давлении газа степень заполнения 0,4.

6.14. Количество (V) этилена (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 293 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	2,0	4,27	10,57	29,5	91,5
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	10,4	20,8	30,5	42,4	55,2

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $2 \cdot 10^4$ Па, при каком давлении газа степень заполнения 0,4.

6.15. Количество (V) метана (273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г угля при 194,5 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	25,6	36,7	47,8	60,5	77,0
$V \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{г}$	15,2	19,1	22,3	25,3	28,4

Постройте изотерму адсорбции $V=f(P)$ и $p/V=f(P)$; опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра; определите

величину адсорбции ($\text{м}^3/\text{г}$) при максимальном заполнении адсорбента; определите степень заполнения адсорбента при давлении $5 \cdot 10^4$ Па; при каком давлении газа степень заполнения 0,4.

6.16. Окись углерода адсорбируется на слюде; данные при 90 К представлены ниже. Определите, какой изотерме – Ленгмюра или Фрейндлиха – лучше соответствуют эти данные? Найдите постоянные уравнения

$V_a, \text{см}^3$	0,130	0,150	0,162	0,166	0,175	0,180
$P, \text{мм рт. ст.}$	100	200	300	400	500	600

6.17. Определите константы эмпирического уравнения Фрейндлиха, используя следующие данные об адсорбции диоксида углерода на активном угле при 293 К:

$P \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	1,00	4,48	10,0	14,4	25,0	45,2
$A \cdot 10^2, \text{кг/кг}$	3,23	6,67	9,67	11,72	14,5	17,7

6.18. Пользуясь константами уравнения Фрейндлиха $k = 4,17 \cdot 10^{-3}$, $1/n = 0,4$, рассчитайте и постройте изотерму адсорбции углекислого газа на угле для следующих интервалов давления: $100 \cdot 10^2$, $200 \cdot 10^2$, $400 \cdot 10^2$, $500 \cdot 10^2$ Н/м².

6.19. По данным сорбции углекислого газа на угле постройте изотерму адсорбции и определите константы изотермы адсорбции Фрейндлиха:

$P \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	5	10	30	50	75	100
$A \cdot 10^3, \text{кг/кг}$	3,0	5,5	16,0	23,0	31,0	35,0

6.20. По константам уравнения Ленгмюра $A_\infty = 182 \cdot 10^{-3}$ и $k = 0,1 \cdot 10^{-2}$ рассчитайте и постройте изотерму адсорбции углекислого газа на активированном угле в пределах следующих равновесных давлений газа: $10 \cdot 10^2 - 400 \cdot 10^2$ Па.

6.21–6.40 на полимолекулярную адсорбцию.

6.21. Используя уравнение БЭТ, постройте изотерму адсорбции бензола по нижеуказанным данным и рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола:

P/P_s	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
A , моль/кг	0,348	0,483	0,624	0,724	0,805	0,928	1,130

Площадь, занимаемую молекулой бензола, принять равной $0,49 \text{ нм}^2$.

6.22. Используя уравнение БЭТ, постройте изотерму адсорбции бензола по нижеуказанным данным и рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола:

P/P_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44	0,50
A , моль/кг	0,31	0,593	0,795	0,99	1,21	1,525	1,77

Площадь, занимаемую молекулой бензола, примите равной $0,49 \text{ нм}^2$.

6.23. Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на TiO_2 (рутиле) при 75 К :

$P \cdot 10^2$, Па	60,94	116,41	169,84	218,65	275,25
A , моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Постройте график соответствующий линейному уравнению БЭТ. Найдите константы A_∞ и C . Рассчитайте удельную поверхность адсорбента. Давление насыщенного пара азота при указанной температуре $P_s = 78 \text{ 300 Па}$, площадь, занимаемая одной молекулой азота, $-S_0 = 0,16 \text{ нм}^2$.

6.24. Используя уравнение БЭТ, постройте изотерму адсорбции бензола по нижеуказанным данным и рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола:

P/P_s	0,03	0,07	0,12	0,17	0,24	0,31	0,38
A , моль/кг	0,196	0,301	0,373	0,423	0,488	0,520	0,625

Площадь, занимаемую молекулой бензола, примите равной $0,49 \text{ нм}^2$.

6.25. Используя уравнение БЭТ, постройте изотерму адсорбции бензола по нижеуказанным данным и рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола:

P/P_s	0,02	0,05	0,11	0,19	0,25	0,30	0,36
A , моль/кг	0,104	0,196	0,298	0,387	0,443	0,488	0,55

Площадь, занимаемую молекулой бензола, примите равной $0,49 \text{ нм}^2$.

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

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

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

P/P_s	0,029	0,05	0,11	0,14	0,20
A , моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,33

6.28. Ниже приведены результаты измерения адсорбции газообразного криптона (при $77,5 \text{ К}$) на катализаторе:

P , Па	13,22	23,99	49,13	75,70	91,22
$A \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,27	1,5	1,76	1,9	1,98

Значения A для криптона даны при нормальных условиях. Определите константы уравнения БЭТ и удельную поверхность катализатора, принимая, что один атом криптона занимает площадь $0,195 \text{ нм}^2$, $P_s = 342,6 \text{ Па}$, плотность криптона равна $3,74 \text{ кг/м}^3$

6.29. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота:

P/P_s	0,0288	0,050	0,110	0,136	0,175	0,200
A , моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,22	3,33

Площадь, занимаемая одной молекулой азота в адсорбционном слое, – $0,16 \text{ нм}^2$.

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

P/P_s	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16	0,18
A , моль/кг	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12	3,23

6.31. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента ($T = 77 \text{ K}$, $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$). Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям:

P/P_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A \cdot 10$, м ³ /кг	0,70	1,10	1,17	1,32	1,45	1,55

6.32. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента ($T = 77 \text{ K}$, $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$). Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям:

P/P_s	0,029	0,05	0,11	0,14	0,18	0,20
$A \cdot 10$, м ³ /кг	0,48	0,54	0,64	0,68	0,72	0,75

6.33. По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0,06	0,12	0,20	0,30	0,40	0,50
A , моль/кг	0,40	0,55	0,68	0,83	0,98	1,20

6.34. По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0,08	0,16	0,25	0,35	0,45	0,52
A , моль/кг	0,46	0,61	0,76	0,89	1,09	1,26

6.35. По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0,06	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
A , моль/кг	0,26	0,35	0,43	0,50	0,56	0,63

6.36. По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$). Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям:

P/P_s	0,08	0,16	0,25	0,35	0,45	0,52
$A \cdot 10^2$, м ³ /кг	1,03	1,37	1,70	1,99	2,44	2,82

6.37. По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$). Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям:

P/P_s	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,36
$A \cdot 10^2$, м ³ /кг	0,89	1,09	1,27	1,45	1,60	1,79

6.38. По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$). Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям:

P/P_s	0,10	0,15	0,20	0,25	0,35	0,40
$A \cdot 10^2$, м ³ /кг	1,15	1,37	1,55	1,71	1,86	1,99

6.39. По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44
$A \cdot 10^2$, моль/кг	3,10	5,93	7,95	9,90	12,10	15,3

6.40. По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40
A , моль/кг	0,36	0,51	0,60	0,68	0,82	0,98

7. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, АДГЕЗИЯ, СМАЧИВАНИЕ, РАСТЕКАНИЕ

7.1. Капиллярное поднятие. Формула Жюрена

Капиллярные явления обусловлены действием поверхностного натяжения на границе раздела несмешивающихся сред. К капиллярным явлениям относят обычно явления в жидких средах, вызванные искривлением их поверхности, граничащей с другой жидкостью, газом или собственным паром. Они наблюдаются в содержащих жидкость узких сосудах и капиллярно-пористых телах, у которых расстояние между стенками капилляров соизмеримо с радиусом кривизны поверхности жидкости. Причины их возникновения заключены в характере взаимодействия жидкости с материалом стенок капилляров. Поведение жидкости в капиллярных сосудах зависит от того, смачивает или не смачивает жидкость материал их стенок. В зависимости от характера взаимодействия возможны три варианта развития события:

- поверхность стенок капилляра лиофильна, т. е. смачивается жидкостью (мениск имеет вогнутую форму); в результате избыточное давление Лапласа, направленное к центру кривизны, стремится растянуть жидкость и поднимает ее в капилляре; наблюдается положительное капиллярное поднятие (рис. 7.1);

- поверхность стенок капилляра лиофобна, т. е. не смачивается жидкостью (мениск имеет выпуклую форму); избыточное давление Лапласа направлено внутрь жидкости и опускает ее в капилляре; наблюдается отрицательное капиллярное поднятие;

- поверхность стенок капилляра индифферентна; избыточное давление Лапласа отсутствует; изменения уровня жидкости в капилляре не происходит.

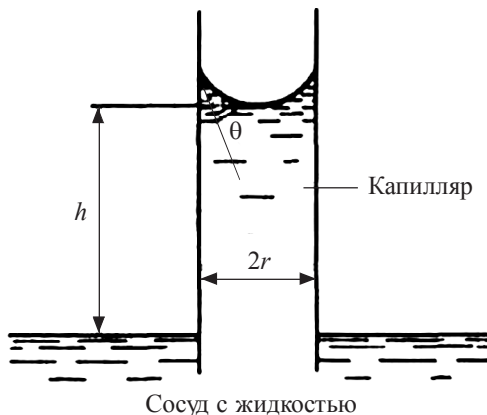


Рис. 7.1. Капиллярное поднятие на высоту h жидкости, смачивающей стенки капилляра радиуса r ; θ – угол смачивания

Высота капиллярного поднятия жидкости в капилляре может быть рассчитана с использованием формулы Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0 \cdot g \cdot (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})}, \quad (7.1)$$

где θ – угол смачивания жидкостью стенок капилляра; r_0 – радиус капилляра; $(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})$ – разность плотностей жидкости и газовой среды.

Капиллярное поднятие наблюдается и между не полностью погруженными в жидкость параллельными пластинами, близко расположенными друг к другу.

Явлением капиллярного поднятия жидкостей объясняется ряд известных процессов в дисперсных системах: пропитка бумаги, тканей, водонепроницаемость ряда тканей, обеспечиваемая их гидрофобностью, подъем воды из почвы, движение крови в узких кровеносных сосудах.

Если рассматривать влияние степени кривизны межфазной поверхности на переход вещества из газообразной фазы в жидкую и наоборот, то уравнение, связывающее давления паров над ровной и искривленной поверхностью с радиусом кривизны поверхности, получило название уравнения капиллярной конденсации,

или уравнении Кельвина. Оно было приведено в разделе 1 (2.9). Из него следует, что:

- при положительной кривизне (сферическая капля или выпуклый мениск в капилляре) давление над искривленной поверхностью будет тем больше, чем больше ее кривизна (меньше радиус кривизны);

- при отрицательной кривизне (при смачивании стенок капилляров) давление насыщенного пара над искривленной поверхностью будет тем меньше, чем больше кривизна (меньше радиус кривизны).

Таким образом, если жидкость смачивает стенки капилляра, то конденсация пара в капилляре происходит при меньшем давлении, чем над ровной поверхностью и наоборот.

7.2. Адгезия

В гетерогенных системах различают взаимодействие внутри фаз и между фазами.

Взаимодействие атомов и молекул внутри фазы называют *когезией*. Она определяет существование веществ в конденсированном состоянии.

Взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз называют *адгезией* (прилипанием). Различают адгезию между фазами твердое – твердое, твердое – жидкое, жидкое – жидкое.

Это явление очень распространено в природе и технике. Оно определяет силу межфазного взаимодействия. От величины ее силы зависит качество многих материалов и изделий, а также эффективность процессов склеивания, крашения, пайки, сварки, печатания, получения бетонов, резины, композитов.

Процесс адгезии наиболее изучен для систем, где одна из фаз – жидкая. Различают *адгезив* – вещество, которое наносится, и *субстрат* – материал, на который наносится адгезив.

Ранее говорилось, что поверхностное натяжение – это работа образования единицы поверхности. Тем самым оно характеризует

силу когезионного взаимодействия W_K . Так как при разделении тела образуются две единицы поверхности, то

$$W_K = 2\sigma. \quad (7.2)$$

Энергию когезии количественно характеризуют энергия кристаллической решетки, теплота парообразования, температура кипения и т. д.

Адгезия – результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Это самопроизвольный процесс. Работа адгезии W_A – это работа, затраченная на разрыв адгезионных связей единицы поверхности. Определим взаимосвязь работы адгезии и поверхностного натяжения. Для этого оценим изменение энергии Гиббса при контакте двух фаз (твердой и жидкой).

Начальное состояние системы можно представить как

$$G_H = \sigma_{21} + \sigma_{31}, \quad (7.3)$$

где σ_{21} , σ_{31} – поверхностное натяжение жидкой и твердой фаз на границе с воздухом.

Конечное состояние системы определяется как

$$G_K = \sigma_{23}, \quad (7.4)$$

где σ_{23} – поверхностное натяжение на границе жидкость – твердое.

Изменение энергии Гиббса при контакте двух фаз жидкость – твердое представляет разность энергии Гиббса конечного и начального состояний

$$\Delta G = G_K - G_H = \sigma_{23} - \sigma_{21} - \sigma_{31}. \quad (7.5)$$

С другой стороны $\Delta G = -W_A$, так как при совмещении двух поверхностей энергия Гиббса уменьшается на величину, равную работе адгезии W_A :

$$W_A = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}. \quad (7.6)$$

Выражение (7.6) получило название *уравнения Дюпре*. Оно отражает закон сохранения энергии при адгезии.

Чем больше поверхностное натяжение жидкой и твердой фаз на границе с воздухом σ_{21} , σ_{31} и меньше поверхностное натяжение на границе жидкость – твердое σ_{23} , тем больше работа адгезии W_A , и наоборот.

При растворении вещества исчезает межфазная граница и поверхностное натяжение на границе жидкость – твердое становится равным нулю, $\sigma_{23} = 0$. Отсюда

$$W_A = \sigma_{21} + \sigma_{31} = \frac{2\sigma_{21} + 2\sigma_{31}}{2} = \frac{W_{K_2} + W_{K_3}}{2}, \quad (7.7)$$

где W_{K_2} , W_{K_3} – работа когезии жидкой и твердой фаз.

Таким образом, при растворении вещества работа адгезии W_A равна или может быть больше полусуммы работ когезии для обеих фаз.

От работы адгезии следует отличать адгезионную прочность W_{Π} , т. е. работу, затраченную на разрушение адгезионного соединения. Она равна сумме работы адгезии и работы деформации адгезионного слоя $W_{\text{деф}}$:

$$W_{\Pi} = W_A + W_{\text{деф}}. \quad (7.8)$$

Работа деформации в ряде случаев может значительно превышать работу адгезии.

Различают следующие механизмы адгезии:

- механический (затекание адгезива в поры, трещины субстрата);
- адсорбционный (силы Ван-дер-Ваальса);
- электрический (образование двойного электрического слоя);
- диффузионный (взаимная диффузия частиц адгезива и субстрата);
- химическое взаимодействие фаз.

Как правило, действует смешанный механизм адгезионного взаимодействия. Теоретическая оценка адгезии затруднена. В связи с этим W_A и W_{Π} определяют экспериментально, путем разрушения места контакта фаз.

7.3. Смачивание

7.3.1. Понятие краевого угла или угла смачивания

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с поверхностью твердого тела или другой жидкостью при условии, что присутствует третья (обычно газовая) фаза, причем происходит одновременный контакт всех этих трех несмешивающихся фаз (в случае адгезии взаимодействуют только две фазы). Смачивание зависит от соотношения сил сцепления молекул жидкости с молекулами (или атомами) смачиваемого тела (т. е. адгезии) и сил когезионного взаимодействия.

Смачивание ответственно за растекание жидкости по твердой поверхности, за форму лежащих на ней капель, за пропитывание порошков и пористых веществ (капиллярные явления) и др. Недостаточное смачивание поверхностей некоторых горючих материалов водой или водными растворами при тушении пожаров является одной из причин их низкой эффективности при использовании и большого расхода.

Количественной характеристикой смачивания служит краевой угол θ (угол смачивания), который определяют как угол наклона касательной к поверхности капли жидкости, находящейся на смачиваемой поверхности с вершиной на линии раздела фаз.

Капля жидкости на твердой поверхности либо растекается, либо принимает определенную форму. Наличие избыточной поверхностной энергии твердого тела растягивает каплю (рис. 7.2).

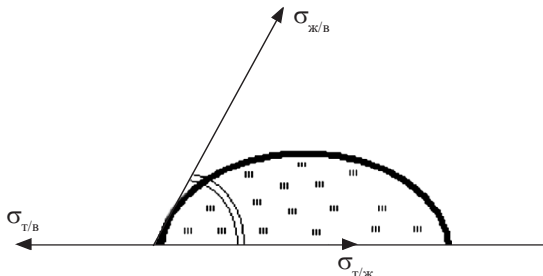


Рис. 7.2. Силы поверхностного натяжения, действующие на каплю жидкости

В направлении вдоль поверхности тела действуют силы поверхностного натяжения на границе твердое – газ $\sigma_{31} (\sigma_{т/в})$. Им препятствуют когезионные силы, $\sigma_{21} (\sigma_{ж/в})$ и силы, обеспечивающие выигрыш в поверхностной энергии межфазной границы твердое – жидкость, получаемый в присутствии капли $\sigma_{23} (\sigma_{т/ж})$. Силы, характеризующие поверхностное натяжение на границе жидкой фазы с воздухом σ_{21} и поверхностное натяжение на границе твердое – жидкость σ_{23} , пытаются сжать каплю, а на границе твердое – газ σ_{31} – ее растянуть.

В состоянии равновесия имеет место следующий баланс этих сил, выражающий закон Юнга

$$\sigma_{31} = \sigma_{23} + \sigma_{21} \cos \theta, \quad (7.9)$$

тогда

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{23}}{\sigma_{21}}, \quad (7.10)$$

где θ – краевой угол, или угол смачивания.

При краевом угле $\theta > 90^\circ$ (тупой угол) смачивания поверхности практически не наблюдается, при $\theta < 90^\circ$ смачивание имеет место, а при $\theta = 0$ происходит полное растекание жидкости по поверхности с образованием тонкой пленки толщиной 1–10 нм. На рис. 7.3 приведены примеры различной смачиваемости ртутью таких материалов, как железо (а) и стекло (б). Видно, что в случае стекла угол смачивания больше 90° , а это значит, его поверхность стекла ртутью практически не смачивается.

Поверхность, смачиваемая водой, считается *гидрофильной*. Гидрофильными являются поверхности оксидов, силикатов, карбонатов металлов. Гидрофобны поверхности органических соединений с большим содержанием углеводородных групп, сульфидов металлов. Значения краевого угла смачивания водой чистых поверхностей различаются от кварца, где он равен нулю, до тефлона (120 – 130°).

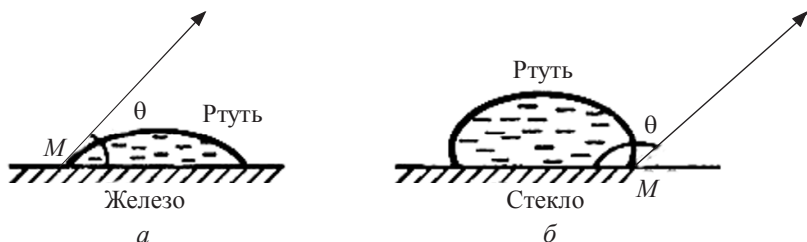


Рис. 7.3. Характер углов смачивания ртутью железа (а) и стекла (б)

Шероховатость смачиваемой поверхности уменьшает значение краевого угла, а при ее не смачивании, наоборот, вызывает его увеличение. Эффективным методом повышения смачивания поверхностей водой и водными растворами является введение в них ПАВ. Различные по своей природе жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность.

7.3.2. Связь работы адгезии с краевым углом

Уравнение Дюпре в приведенной выше форме (7.6) на практике используется редко из-за экспериментальных трудностей в надежном определении поверхностных натяжений на границах твердой фазы с воздухом σ_{31} и твердой фазы с жидкостью σ_{32} . Исключить эти величины из расчетов можно, используя *уравнение Дюпре – Юнга*, которое возникает из равенства

$$W_A = \sigma_{21} + \sigma_{21} \cos \theta = \sigma_{21} (1 + \cos \theta). \quad (7.11)$$

Разделив левую и правую часть уравнения (7.11) на σ_{21} , получим

$$\frac{W_A}{\sigma_{21}} = 1 + \cos \theta. \quad (7.12)$$

Учитывая, что $W_K = 2\sigma_{21}$, можно получить соотношение работы адгезии и когезии, связанное с углом смачивания:

$$\frac{W_A}{W_K} = \frac{1 + \cos \theta}{2}. \quad (7.13)$$

Из уравнения (7.13) видно, что для увеличения степени смачивания поверхности (уменьшения угла смачивания), нужно либо увеличить работу адгезии W_A , либо уменьшить работу когезии W_K адгезива. Чем ниже поверхностное натяжение жидкости, тем выше ее смачивающая способность.

7.4. Растекание жидкости

Явление растекания жидкости по поверхности твердого тела или другой жидкости имеет место, когда межмолекулярные связи в жидкости разрушаются в результате образования адгезионных связей. В этом случае работа адгезии превышает или равна работе когезии $W_A \geq W_K$. Условием растекания является работа адгезии должна быть больше или равна двойному значению поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом

$$W_A \geq 2\sigma_{21}. \quad (7.14)$$

Разность работ адгезии и когезии $W_A - W_K$ называется **коэффициентом растекания по Гаркинсу, f** . Если $f > 0$ – жидкость растекается, при $f < 0$ жидкость на межфазной поверхности не склонна к растеканию.

Явлению растекания способствует повышение температуры, уменьшение величины поверхностного натяжения жидкости. Механизм растекания близок механизмам адгезии (капиллярные явления, диффузия, химическое взаимодействие и т. д.).

Если две жидкости находились определенное время в контакте друг с другом, то со временем они взаимно насыщаются, и в результате снижается их взаимное растекание из-за уменьшения разницы поверхностных натяжений этих веществ на границе с воздухом ($\sigma_{31} - \sigma_{21}$). Из определения коэффициента растекания следует

$$f = W_A - W_K = \sigma_{21} + \sigma_{31} - 2\sigma_{21} = \sigma_{31} - \sigma_{21} - \sigma_{23}. \quad (7.15)$$

Физико-химик Н. Г. Антонов на основе большого количества экспериментов по растеканию жидкостей, для которых $f = 0$, сформулировал правило, имеющее важное практическое значение для прогнозирования поведения находящихся в контакте жидкостей: *межфазное натяжение на границе между двумя взаимно насыщенными жидкостями равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом*

$$\sigma_{23}^{\text{нас}} = \sigma_{31}^{\text{нас}} - \sigma_{21}^{\text{нас}}. \quad (7.16)$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 7.1.

Вычислите поверхностное натяжение воды по методу поднятия жидкости в капилляре, если при опускании капилляра в воду она поднялась на 22,5 мм. Радиус капилляра был предварительно определен по длине и весу столбика ртути, затянута в капилляр на высоту 7,3 см. Масса ртути составляет 1,395 г, плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

1. Найдем радиус капилляра. Объем капилляра (цилиндра) равен

$$V = \pi r^2 h.$$

С другой стороны

$$V = m/\rho.$$

Получаем $\pi r^2 h = m/\rho$.

Отсюда находим радиус капилляра:

$$r = \sqrt{\frac{m}{\rho \cdot \pi \cdot h}} = \sqrt{\frac{1,395 \cdot 10^{-3}}{13,56 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2}}} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

2. Вычислим поверхностное натяжение воды, используя формулу Жюрена, (7.1):

$$\sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot g \cdot r}{2} = \frac{20,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 6,7 \cdot 10^{-4}}{2} =$$

$$= 0,0739 \frac{\text{кг}}{\text{с}^2} = 0,0739 \frac{\text{Н}}{\text{м}} = 73,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}.$$

Пример 7.2.

Для 0,1 % раствора эфира сахарозы, поверхностное натяжение которого составляет 30 мДж/м², определите равновесную работу адгезии и когезии, работу адгезии к пузырьку, если краевой угол смачивания к твердой поверхности равен 15°.

Решение:

Определяем равновесную работу когезии:

$$W_K = 2 \cdot \sigma_{\text{жг}} = 2 \cdot 30 = 60 \text{ мДж/м}^2.$$

Равновесная работа адгезии:

$$W_A = \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \theta) = 30 \cdot (1 + \cos 15) = 59 \text{ мДж/м}^2.$$

Работу адгезии к пузырьку рассчитывают по формуле:

$$W_A = \sigma_{\text{жг}} (1 - \cos \theta) = 30 \cdot (1 - \cos 15) = 1,02 \text{ мДж/м}^2.$$

Пример 7.3.

Вычислите поверхностное натяжение на границе раздела бензол – вода ($\sigma_{1,2}$) после взбалтывания бензола с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение бензола (σ_2) и воды (σ_1) на границе с воздухом соответственно равны 0,0288 и 0,0727 Дж/м².

Решение:

Вычислим поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей по правилу Антонова

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2 = 0,0727 - 0,0288 = 0,0439 \text{ Дж/м}^2.$$

Пример 7.4.

Вычислите коэффициент растекания и определите, будет ли гексан растекаться по поверхности воды, если работа когезии

для гексана равна $0,0328 \text{ Дж/м}^2$, а работа адгезии гексана к воде равна $0,0401 \text{ Дж/м}^2$.

Решение:

Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса:

$$f = W_A - W_K = 0,0401 - 0,0328 = 0,0073 \text{ Дж/м}^2 > 0,$$

следовательно, гексан будет растекаться по поверхности воды.

Пример 7.5.

Вычислите коэффициент растекания для октана при 20°C . Поверхностное натяжение воды, октана и межфазное натяжение соответственно равны: $0,0728$, $0,0218$ и $0,0486 \text{ Дж/м}^2$. Будет ли октан растекаться по поверхности воды?

Решение:

Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса:

$$f = \sigma_{ж1}/\Gamma - \sigma_{ж2}/\Gamma - \sigma_{ж1/ж2},$$
$$f = 0,0728 - 0,0218 - 0,0486 = 0,0024 \text{ Дж/м}^2 > 0,$$

следовательно, октан будет растекаться по поверхности воды.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

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

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

7.3. Рассчитайте работу адгезии W_A ртути к стеклу при 293 К , если известен краевой угол смачивания $u = 130^\circ$. Поверхностное натяжение ртути $\sigma = 475 \text{ мДж/м}^2$. Найдите коэффициент растекания f ртути по стеклу.

7.4. На какую высоту поднимается вода между двумя вертикальными пластинами, частично погруженными в эту жидкость, если расстояние между ними $5 \cdot 10^{-4}$ м. Плотность и поверхностное натяжение воды соответственно равны $0,997 \text{ г/см}^3$ и $71,96 \text{ мДж/м}^2$. Краевой угол смачивания принять равным нулю.

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

7.6. Рассчитайте работу адгезии W_A ртути к стеклу при 283 К , если известен краевой угол $\theta = 150^\circ$. Поверхностное натяжение ртути $\sigma = 465 \text{ мДж/м}^2$. Найдите коэффициент растекания f ртути по поверхности стекла.

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

7.8. 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 1000 кг/м^3 . Краевой угол смачивания равен нулю.

7.9. Вода взболтана с бензольным раствором амилового спирта. Найдите поверхностное натяжение на границе раздела фаз, если поверхностное натяжение бензольного раствора спирта и воды на границе с воздухом соответственно равны $0,0414$ и $0,0727 \text{ Дж/м}^2$.

7.10. По коэффициенту растекания определите, будет ли растекаться сероуглерод CS_2 по воде, если работа когезии для сероуглерода равна $0,0628 \text{ Дж/м}^2$, а работа адгезии сероуглерода к воде равна $0,0558 \text{ Дж/м}^2$.

7.11. Вычислите коэффициент растекания по воде для бензола и анилина, если работа когезии для бензола равна $0,0577 \text{ Дж/м}^2$, для анилина равна $0,0832 \text{ Дж/м}^2$, а работы адгезии соответственно равны $0,0666$ и $0,1096 \text{ Дж/м}^2$.

7.12. Вычислите коэффициент растекания олеиновой кислоты по поверхности воды при 20 °С. Поверхностное натяжение воды, кислоты и межфазное натяжение соответственно равны: 0,0728, 0,0323 и 0,0160 Дж/м². Будет ли кислота растекаться по поверхности воды?

7.13. Взяты вещества гептан и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны 0,0402 и 0,0556 Дж/м², а работы адгезии равны 0,0419 и 0,0948 Дж/м²?

7.14. Будет ли растекаться йодбензол по поверхности воды при 16,8 °С, если поверхностное натяжение воды, йодбензола и межфазное натяжение соответственно равны 0,0733, 0,0403, 0,0457 Дж/м²?

7.15. Найдите поверхностное натяжение на границе раздела гексан – вода после взбалтывания гексана с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение гексана и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0184 и 0,0727 Дж/м².

7.16. Взяты вещества йодистый этил и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны 0,0498 и 0,0556 Дж/м², а работы адгезии равны 0,0637 и 0,0948 Дж/м²?

7.17. Будет ли растекаться бензол по поверхности воды при 20 °С, если поверхностное натяжение воды, бензола и межфазное натяжение соответственно равны 0,0728, 0,0288, 0,0351 Дж/м²?

7.18. Определите поверхностное натяжение водного раствора бутанола, если после взбалтывания его с бензолом межфазное натяжение составляет 0,0355 Дж/м². Поверхностное натяжение бензола на границе с воздухом равно 0,0288 Дж/м². Как введение в водный раствор бутанола влияет на поверхностное натяжение воды?

7.19. Будет ли растекаться гексан по поверхности воды при 20 °С, если поверхностное натяжение воды, гексана и межфазное натяжение соответственно равны 0,0728, 0,0184, 0,0471 Дж/м²?

7.20. Взяты вещества йодистый этил и анилин. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответст-

венно равны 0,0498 и 0,0832 Дж/м², а работы адгезии равны 0,0637 и 0,1096 Дж/м²?

7.21. Найдите поверхностное натяжение на границе раздела хлороформ – вода после взбалтывания хлороформа с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение хлороформа и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0271 и 0,0727 Дж/м².

7.22. Взяты вещества бензол и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны 0,0577 и 0,0556 Дж/м², а работы адгезии равны 0,0666 и 0,0948 Дж/м²?

7.23. Будет ли сероуглерод растекаться по поверхности воды при 20 °С, если поверхностное натяжение воды, сероуглерода и межфазное натяжение соответственно равны 0,0728, 0,0323, 0,0475 Дж/м²?

7.24. Работа когезии воды $W_K = 145,5 \cdot 10^{-30}$ Дж/м². Краевой угол смачивания тефлона, граничащего одновременно с воздухом и водой, $\theta = 120^\circ$. Чему равна работа адгезии на границе тефлон – вода?

7.25. Чему равен краевой угол смачивания парафина, граничащего одновременно с воздухом и водой, если работа когезии воды $W_K = 145,5 \cdot 10^{-30}$ Дж/м², а работа адгезии на границе парафин – вода $W_A = 58,76 \cdot 10^{-30}$ Дж/м²?

8. КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Устойчивость дисперсной системы означает неизменность во времени ее основных параметров: дисперсности и равновесного распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде. С точки зрения устойчивости, имеет место резкое различие в поведении между двумя основными классами дисперсных систем: лиофильными и лиофобными.

Если **лиофильные системы** диспергируются самопроизвольно с уменьшением свободной энергии системы, то в случае **лиофобных систем** баланс внутренней энергии не компенсируется энтропийным фактором. Для них

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S < 0. \quad (8.1)$$

Поэтому лиофобные системы термодинамически неустойчивы. Несмотря на это, многие лиофобные системы практически не изменяются в течение длительного времени, проявляя относительную устойчивость. При этом устойчивость подразделяют на седиментационную (способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде) и агрегативную (способность системы сохранять на постоянном уровне степень дисперсности).

Агрегативная устойчивость определяется действием следующих факторов:

1) *адсорбционно-сольватный фактор* устойчивости обусловлен взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой или адсорбцией веществ-стабилизаторов на поверхности частиц дисперсной фазы;

2) *энтропийный фактор* устойчивости действует в основном в ультрамикрорегетерогенных системах, для дисперсной фазы которых

характерно броуновское движение; сущность его состоит в стремлении частиц дисперсной фазы к равномерному распределению по всему объему системы;

3) *структурно-механический фактор* устойчивости связан с наличием на поверхности частиц слоя, обладающего упругостью и механической прочностью; разрушение слоя требует затрат энергии и времени;

4) *электрический фактор* устойчивости дисперсных систем обусловлен существованием на межфазной границе дисперсной фазы двойного электрического слоя.

8.1. Характеристика процесса коагуляции

Большинство дисперсных систем стремится уменьшить поверхностную энергию путем самопроизвольного укрупнения частиц.

Одним из таких путей является **коагуляция** частиц твердой дисперсной фазы. **Коагуляция** – это процесс потери агрегативной устойчивости дисперсных систем, связанный с агрегацией частиц с образованием флоккул. **Флокулы** – это образования агрегатов частиц дисперсной фазы, разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды.

Различают две стадии коагуляции:

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

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

Коагуляция сопровождается резким изменением ряда свойств дисперсной системы, по которым определяют начало этого процесса. Характерными признаками коагуляции является резкое увеличение светорассеяния и выпадение осадка дисперсной фазы. Знание закономерностей ее протекания представляет большой теоретический и практический интерес.

Коагуляцию вызывают как физические, так и химические воздействия. К физическим относят перемешивание, механическую

вибрацию, воздействие ультразвука, электрического или магнитного поля, изменение температуры, различные виды излучения (ультрафиолетовое, рентгеновское, радиоактивное). Основным химическим воздействием, вызывающим коагуляцию коллоидных растворов, является растворение в дисперсионной среде электролитов.

Установлены определенные закономерности (правила) коагулирующего действия электролитов:

1) **Правило порога коагуляции:** все сильные электролиты, добавленные к золю в достаточном количестве, вызывают коагуляцию.

Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции*.

Иногда вместо порога коагуляции используют величину, называемую коагулирующей способностью V_K . Это объем золя, который коагулирует под действием 1 моля электролита:

$$V_K = \frac{1}{C_K}.$$

Значит, чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита.

В качестве примера приведем значения порога коагуляции для некоторых электролитов, вызывающих коагуляцию отрицательно заряженных частиц золя As_2S_3 , моль/л:

LiCl	NaCl	KCl	KNO ₃	MgCl ₂	BaCl ₂	CaCl ₂	AlCl ₃	Al(NO ₃) ₃
58,0	51,0	49,5	50,0	0,71	0,69	0,65	0,09	0,09

Порог коагуляции не является строго определенным единственным значением для данного электролита. Он зависит от концентрации частиц золя, наличия примесей других веществ, температуры и других факторов, влияющих на коагуляцию.

2) **Правило знака заряда:** коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого совпадает по знаку с зарядом противоиона мицеллы лиофобного золя. Этот ион называют ионом-коагулянтom.

3) **Правило валентности:** коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона.

Количественно эта закономерность описывается эмпирическим правилом Шульце – Гарди:

$$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2^6}\right) : \left(\frac{1}{3^6}\right) \text{ или } C_K = \alpha \left(\frac{1}{Z^6}\right), \quad (8.2)$$

где α – постоянная для данной системы величина; Z – заряд иона-коагулянта; C_K^I , C_K^{II} , C_K^{III} – порог коагуляции однозарядного, двухзарядного, трехзарядного иона-коагулянта.

Для золя As_2S_3 с отрицательным зарядом дисперсных частиц порог коагуляции для двухвалентных катионов (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}) примерно в 75–80 раз ниже, чем для одновалентных; для трехвалентных это соотношение еще больше (примерно в 550 раз).

4) **Правило размера коагулирующего иона:** коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше его кристаллический радиус. Поэтому коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими ионами.

Например, для щелочных металлов порог коагуляции уменьшается в ряду $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$. Такая же последовательность наблюдается и для двухвалентных катионов. По коагулирующему действию катионы и анионы одинаковой валентности располагаются в том же порядке, что и в лиотропном ряду при их адсорбции на твердой поверхности.

В соответствии с правилом размеров сильным коагулирующим действием обладают органические ионы, например, ионы алкалоидов и красителей.

8.2. Кинетика коагуляции

Процесс коагуляции приводит к постепенному уменьшению суммарной концентрации частиц v_Σ коллоидного раствора: $dv_\Sigma/d\tau < 0$

(τ – время после начала коагуляции). Вычисление скорости коагуляции (v , $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) сводится к подсчету числа столкновений первичных и более сложных (двойников, тройников и т. д.) частиц, образующихся в процессе коагуляции

$$v = -dv_{\Sigma}/d\tau. \quad (8.3)$$

Знак «–» стоит потому, что концентрация частиц со временем уменьшается, а скорость всегда положительна.

Степень коагуляции α :

$$\alpha = \frac{Z_{\text{эф}}}{Z}, \quad (8.4)$$

где Z – общее число столкновений частиц в единицу времени; $Z_{\text{эф}}$ – число эффективных столкновений (т. е. столкновений, приводящих к коагуляции) в единицу времени.

Если $\alpha = 0$, коагуляция не происходит, коллоидный раствор агрегативно устойчив.

Если $\alpha = 1$, происходит быстрая коагуляция, т. е. каждое столкновение частиц приводит к их агрегации.

Если $0 < \alpha < 1$, то наблюдается медленная коагуляция, т. е. не все столкновения частиц приводят к агрегации.

Кинетику быстрой коагуляции по М. Смолуховскому по аналогии с реакцией второго порядка можно описать следующим соотношением

$$v = -dv_{\Sigma}/d\tau = kv_{\Sigma}^2, \quad (8.5)$$

где k – константа скорости коагуляции, $\text{м}^3/\text{с}$, определяемая диффузией.

Интегрирование уравнения (8.3) в пределах от исходной концентрации частиц v_0 в начальный момент времени до v_{Σ} ко времени τ позволяет найти зависимость концентрации частиц от времени после начала быстрой коагуляции

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau}. \quad (8.6)$$

Константу скорости коагуляции теоретически определить трудно, поэтому Смолуховский ввел вспомогательную функцию Θ – **время половинной коагуляции**, т. е. время, в течение которого общая концентрация частиц v_{Σ} уменьшается до половины от начальной концентрации v_0 первичных частиц. Выразим Θ , а через нее общую концентрацию частиц из уравнения (8.6):

$$\Theta = \frac{1}{k \cdot v_0}, \quad (8.7)$$

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + \tau / \Theta}. \quad (8.8)$$

Решение уравнения (8.6) проводится обычно графически путем приведения их к виду прямых.

1-й вариант построения графической зависимости

$$\frac{v_0}{v_{\tau}} = 1 + \frac{1}{\Theta} \cdot \tau$$

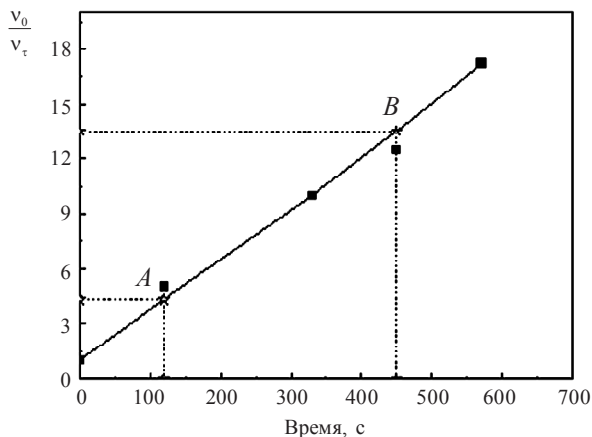


Рис. 8.1. Линейная зависимость
для определения времени половинной коагуляции

По координатам двух точек на прямой определяем тангенс угла наклона, который позволит рассчитать время половинной коагуляции:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Theta_{\text{экс}}} = \frac{\left(\frac{v_0}{v_{\tau}} \right)_A - \left(\frac{v_0}{v_{\tau}} \right)_B}{\tau_A - \tau_B},$$

$$\Theta_{\text{экс}} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha},$$

$$k_{\text{экс}} = \frac{1}{\Theta_{\text{экс}} \cdot v_0}.$$

2-й вариант построения графической зависимости

$$\frac{1}{v_{\tau}} = k \cdot \tau + \frac{1}{v_0}.$$

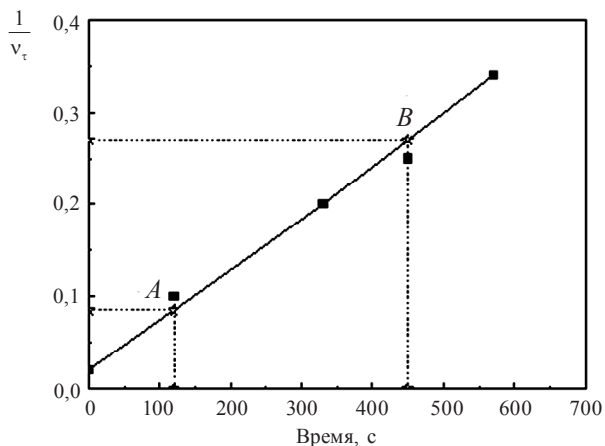


Рис. 8.2. Линейная зависимость
для определения времени константы скорости быстрой коагуляции

По координатам двух точек на прямой определяем тангенс угла наклона, который и будет равен скорости быстрой коагуляции:

$$k_{\text{экс}} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\left(\frac{1}{v_{\tau}} \right)_A - \left(\frac{1}{v_{\tau}} \right)_B}{\tau_A - \tau_B},$$

$$\Theta_{\text{экс}} = \frac{1}{k_{\text{экс}} \cdot v_0}.$$

Согласно теории быстрой коагуляции, константа коагуляции зависит от коэффициента диффузии и может быть вычислена по уравнению:

$$k_{\text{теор}} = \frac{4kT}{3\eta}, \quad (8.9)$$

$$\Theta_{\text{теор}} = \frac{3\eta}{4kTv_0}, \quad (8.10)$$

т. е. при быстрой коагуляции $k_{\text{теор}}$ зависит только от вязкости (η) и температуры (T).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 8.1.

По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции водной суспензии глины с исходной концентрацией частиц $50 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$ при $T = 287 \text{ К}$, $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

$\tau, \text{ с}$	0	120	330	450	570
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	50,0	10,0	5,0	4,0	2,9

Решение:

Определяем графически по экспериментальным данным время половинной коагуляции и константу скорости коагуляции.

Для этого строим график зависимости $\frac{1}{v_\tau} = k \cdot \tau + \frac{1}{v_0}$ (рис. 8.3).

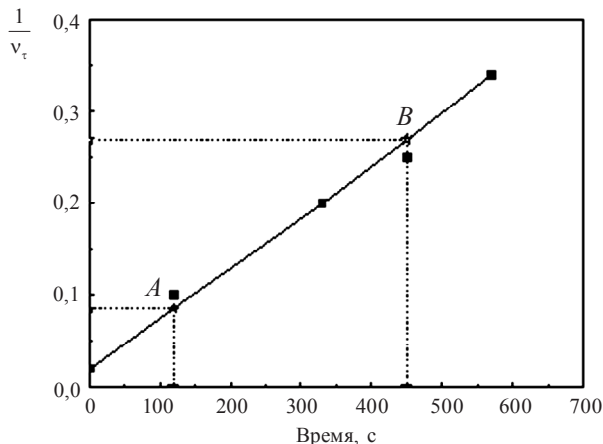


Рис. 8.3. Линейная зависимость
для нахождения константы скорости коагуляции

По координатам двух точек на прямой определяем тангенс угла наклона, который и будет равен скорости быстрой коагуляции:

$$k_{\text{экс}} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\left(\frac{1}{v_\tau} \right)_A - \left(\frac{1}{v_\tau} \right)_B}{\tau_A - \tau_B} = \frac{0,085 \cdot 10^{-14} - 0,27 \cdot 10^{-14}}{120 - 450} =$$
$$= 5,61 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Далее считаем время половинной коагуляции:

$$\Theta_{\text{экс}} = \frac{1}{k_{\text{экс}} \cdot v_0} = \frac{1}{5,61 \cdot 10^{-18} \cdot 50 \cdot 10^{14}} = 35,65 \text{ с}.$$

Далее считаем по теоретическим формулам константу скорости коагуляции и время половинной коагуляции:

$$k_{\text{теор}} = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 287}{3 \cdot 10^{-3}} = 5,28 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

$$\Theta_{\text{теор}} = \frac{3\eta}{4kTv_0} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 287 \cdot 50 \cdot 10^{14}} = 37,87 \text{ с}.$$

Сравниваем экспериментальные и теоретические значения. Если они близки, то данные подчиняются теории быстрой коагуляции.

В нашем случае $\Theta_{\text{экс}} \approx \Theta_{\text{теор}}$ и $k_{\text{экс}} \approx k_{\text{теор}}$.

Вывод: экспериментальные и теоретические значения близки, т. о. данные подчиняются теории быстрой коагуляции.

Пример 5.2.

Во сколько раз изменится общее число частиц дыма через 1, 10 и 100 с после начала коагуляции. Средний радиус частиц $2 \cdot 10^{-8}$ м, концентрация $m_v = 10^{-3}$ кг/м³, плотность 2200 кг/м³, константа скорости коагуляции $3 \cdot 10^{-16}$ м³/с.

Решение:

Определим начальную концентрацию частиц v_0

$$\begin{aligned} v_0 &= \frac{N}{V} = \frac{m_{\text{ДФ}}}{m_i \cdot V} = \frac{m_v}{m_i} = \frac{m_v}{V_i \cdot \rho} = \frac{m_v}{\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho} = \\ &= \frac{10^{-3}}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 2200} = 1,35 \cdot 10^{16} \text{ част}/\text{м}^3. \end{aligned}$$

Теперь, воспользовавшись формулой Смолуховского (5.6), определим количество частиц в указанное время после начала процесса коагуляции:

– через 1 с:

$$v_{\Sigma_c} = \frac{v_0}{1 + k \cdot v_0 \tau} = \frac{1,35 \cdot 10^{16}}{1 + 3 \cdot 10^{-16} \cdot 1 \cdot 1,35 \cdot 10^{16}} = 0,27 \cdot 10^{16} \text{ част}/\text{м}^3;$$

– через 10 с:

$$v_{\Sigma_{10c}} = \frac{v_0}{1 + k \cdot v_0 \tau} = \frac{1,35 \cdot 10^{16}}{1 + 3 \cdot 10^{-16} \cdot 10 \cdot 1,35 \cdot 10^{16}} = 3,25 \cdot 10^{14} \text{ част} / \text{м}^3;$$

– через 100 с:

$$v_{\Sigma_{100c}} = \frac{v_0}{1 + k \cdot v_0 \tau} = \frac{1,35 \cdot 10^{16}}{1 + 3 \cdot 10^{-16} \cdot 100 \cdot 1,35 \cdot 10^{16}} = 3,33 \cdot 10^{13} \text{ част} / \text{м}^3.$$

Определим, во сколько раз изменится число частиц

$$\frac{v_0}{v_{1c}} = \frac{1,35 \cdot 10^{16}}{0,27 \cdot 10^{16}} = 5 \text{ раз};$$

$$\frac{v_0}{v_{10c}} = \frac{1,35 \cdot 10^{16}}{3,25 \cdot 10^{14}} = 41 \text{ раз};$$

$$\frac{v_0}{v_{100c}} = \frac{1,35 \cdot 10^{16}}{3,33 \cdot 10^{13}} = 405 \text{ раз}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

8.1. По экспериментальным данным, время половинной коагуляции гидрозоля составляет 340 с при исходной частичной концентрации $v_0 = 5,3 \cdot 10^{14}$ част/м³, вязкости дисперсионной среды 1 мПа · с и температуре 293 К. Как изменится скорость коагуляции, если вязкость среды увеличится в 3 раза?

8.2. Рассчитайте время половинной коагуляции аэрозоля с дисперсностью 0,25 нм⁻¹ и концентрацией $m_v = 1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, если константа быстрой коагуляции равна $3 \cdot 10^{-16}$ м³/с. Плотность частиц аэрозоля примите равной 2,2 г/см³.

8.3. Во сколько раз уменьшится суммарное число частиц дыма через 5, 25 и 100 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц составляет 15 нм, концентрация $m_v = 10^{-3}$ кг/м³, плотность частиц 2,4 г/см³. Константа быстрой коагуляции равна $3 \cdot 10^{-16}$ м³/с.

8.4. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота с исходной концентрацией $v_0 = 2,7 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 290,4 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1,073 \cdot 10^{-3}$ Па·с; определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

τ , с	0	60	120	420	600	900
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}$, част/м ³	2,7	2,34	2,25	1,69	1,47	1,36

8.5. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции водная суспензия каолина при температуре 287 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

τ , с	0	90	150	210	270	330
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}$, част/м ³	8,90	6,51	5,12	4,40	3,65	3,24

8.6. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции водной суспензии каолина при температуре 287 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

τ , с	0	90	150	210	270	330
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}$, част/м ³	5,00	3,92	3,54	3,30	2,80	2,70

8.7. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля селена при температуре 293 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

τ , с	0	38,5	61,0	89,6	185	303
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}$, част/м ³	33,5	11,1	8,51	4,98	3,75	1,90

8.8. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота при температуре 290 К, вязкости дисперси-

онной среды $\eta = 1,07 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	60	120	240	420	600
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	2,69	2,34	2,25	2,02	1,69	1,47

8.9. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота при температуре 290 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	30	60	120	240	480
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	20,20	14,70	10,80	8,25	4,89	3,03

8.10. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота с исходной концентрацией $v_0 = 2,7 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 292 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	60	120	600	900	1320
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	2,7	2,34	2,25	1,47	1,36	1,20

8.11. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции лиофобной системы с исходной концентрацией $v_0 = 20,2 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 298 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	125	250	378	425
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	20,2	8,08	5,05	3,67	3,31

8.12. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота с исходной концентрацией $v_0 = 5,22 \cdot 10^{14}$ част/м³ при действии поваренной соли при температуре 291 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1,06 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции

$\tau, \text{с}$	0	60	120	180	420	600
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	5,22	4,35	3,63	3,38	2,31	1,95

8.13. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции лиофобной системы с исходной концентрацией $v_0 = 32,2 \cdot 10^{14} \text{ част/м}^3$ при температуре 299 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	7,0	15,0	20,2	28,0
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	32,2	24,2	19,9	16,7	14,2

8.14. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции водной суспензии глины с исходной концентрацией $v_0 = 50 \cdot 10^{14} \text{ част/м}^3$ при температуре 287 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	120	330	450	570	1260
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	50	5,7	5,0	4,0	2,9	1,0

8.15. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции лиофобной системы с исходной концентрацией $v_0 = 29,7 \cdot 10^{14} \text{ част/м}^3$ при температуре 291 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	11	14	26	43
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	29,7	20,9	19,1	14,4	10,7

8.16. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции водной суспензии каолина с исходной концентрацией $v_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ част/м}^3$ при температуре 289 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	100	175	250	400	500
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	5,00	3,78	3,23	2,86	2,22	1,96

8.17. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции водной суспензии глины с исходной концентрацией $v_0 = 50 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 287 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	90	120	330	450	570
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	5,00	10,5	5,7	5,0	4,0	2,9

8.18. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции водной суспензии каолина с исходной концентрацией $v_0 = 8,9 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 290 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	90	150	210	270	330
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	8,9	6,51	5,12	4,40	3,65	3,2

8.19. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота с исходной концентрацией $v_0 = 5,22 \cdot 10^{14}$ част/м³ при действии поваренной соли при температуре 291 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1,06 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	60	120	300	600	900
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	5,22	4,35	3,63	2,75	1,95	1,48

8.20. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота с исходной концентрацией $n_0 = 2,8 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 296 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 10^{-3}$ Па · с. Определить время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	60	120	300	600	900
$\Sigma v_i \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	2,8	2,45	2,33	1,67	1,46	1,28

9. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

9.1. Понятие двойного электрического слоя и механизм его образования

Возникновение *двойного электрического слоя (ДЭС)* на межфазных поверхностях является результатом взаимодействия соприкасающихся фаз и наличия избыточной поверхностной энергии. Стремление системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает ориентацию полярных молекул, ионов, электронов в поверхностном слое, в результате чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака и равной величины. Двойной электрический слой имеет свой потенциал φ , заряд q и емкость c .

Можно выделить три основных механизма формирования ДЭС на межфазной поверхности:

Поверхностная ионизация. Образование ДЭС происходит за счет перехода ионов из одной фазы в другую, что обусловлено различной величиной химического потенциала иона в граничащих фазах. Ионы переходят из фазы с большим химическим потенциалом в фазу, где он имеет меньшее значение. В результате на границе раздела фаз появляется скачок потенциала. На поверхности формируется равновесный потенциал, а в целом нейтральный ДЭС. При этом знак и величина заряда поверхности одной фазы будет определяться потенциалопределяющими ионами, а компенсация этого заряда со стороны другой фазы осуществляется противоположными ионами.

Рассмотрим это на примере системы «осадок йодида серебра – вода». При контакте AgI с водой некоторое количество образующих его ионов перейдет в жидкую фазу. Среди них будет больше ионов серебра из-за высокой склонности Ag^+ к гидратации. Повышение

в поверхностном слое доли отрицательно заряженных ионов Γ придадут им статус потенциалопределяющих, обеспечивающих поверхности отрицательный заряд AgI . Перешедшие в воду ионы серебра будут играть роль противоионов.

Для определения заряда поверхности твердой фазы используют правило Фаянса – Панета, согласно которому потенциалопределяющими могут быть только те ионы, которые образуют структуру вещества, изоморфны им либо дают с ними труднорастворимые соединения. Для системы «йодид серебра – вода» такими ионами являются либо Ag^+ , либо Γ .

Адсорбция. Образование ДЭС происходит за счет избирательной адсорбции на межфазной поверхности ионов, не входящих в состав веществ, образующих фазу, т. е. в результате адсорбции примеси.

Например, при введении в систему «металл – вода» хлорида натрия на поверхности металла будут сорбироваться ионы хлора, выступающие в качестве потенциалопределяющих. Ионы же натрия будут играть роль противоионов.

Ориентация полярных молекул сопряженных фаз. Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия. В этом случае, согласно правилу Кёна, из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, обладающей большой диэлектрической проницаемостью, заряжаются отрицательно.

9.2. Строение двойного электрического слоя

Строение двойного электрического слоя впервые было представлено Г. Гельмгольцем и Ж. Перреном по аналогии со строением плоского конденсатора. Предполагалось, что как и в плоском

конденсаторе на границе соприкасающихся фаз заряды располагаются в виде двух рядов разноименных ионов. Толщина слоя считалась близкой к молекулярным размерам или размерам сольватированных ионов. Потенциал слоя снижается на этом расстоянии линейно до нуля. Однако эта теория не учитывала теплового движения ионов.

Согласно представлениям Ж. Гуи и Д. Чепмена, двойной электрический слой из-за теплового движения частиц имеет размытое строение, все противоионы распределены в достаточно протяженном диффузном слое. Только для области температур, близких к абсолютному нулю, противоионы будут находиться рядом с потенциалопределяющими ионами.

Современная теория строения ДЭС основана на представлениях О. Штерна. Она объединяет две предыдущие теории.

Согласно теории Штерна, слой противоионов состоит из двух частей (рис. 6.1). Одна часть находится в непосредственной близости к межфазной поверхности и вместе с потенциалопределяющими ионами образует *адсорбционный слой Гельмгольца* толщиной δ , равной диаметру гидратированных ионов, его составляющих. Воображаемая поверхность, проведенная через центры первого слоя противоионов, называется *плоскостью максимального приближения*.

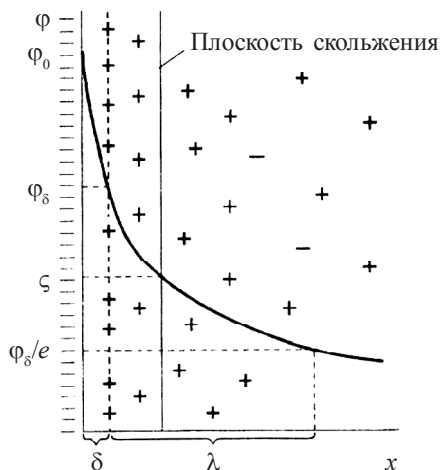


Рис. 9.1. Строение двойного электрического слоя по Штерну

Другая часть противоионов находится за слоем Гельмгольца и образует **диффузный слой Гуи** с потенциалом φ_δ , толщина которого λ зависит от состава и свойств системы.

Падение потенциала в адсорбционном слое по аналогии с плоским конденсатором носит линейный характер. В диффузионной части изменение потенциала с расстоянием подчиняется экспоненциальной зависимости согласно уравнению Гуи – Чепмена

$$\varphi = \varphi_\delta \cdot e^{-x/\lambda}, \quad (9.1)$$

где x – расстояние от межфазной поверхности; λ – параметр Дебая, он определяет толщину ионной сферы $\lambda = 1/\chi$, который рассчитывается следующим образом:

$$\chi^2 = \frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 R T}, \quad (9.2)$$

где F – постоянная Фарадея ($F = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль); ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – диэлектрическая постоянная ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/(моль · К)); T – температура, К; I – ионная сила раствора, определяется по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2,$$

где C_i – концентрация иона электролита; Z_i – заряд иона.

Если предположить, что расстояние от поверхности $x = \lambda = 1/\chi$ и подставить в уравнение Гуи – Чепмена, то:

$$\varphi = \varphi_\delta \cdot e^{-\frac{1}{\chi} \cdot \chi} = \varphi_\delta / e. \quad (9.3)$$

Отсюда за толщину диффузионного слоя Гуи принято считать такое расстояние от межфазной поверхности, на котором диффузионный потенциал φ_δ уменьшается в e раз. Толщина слоя Гуи зависит от концентрации ионов в растворе, их заряда, температуры, диэлектрической проницаемости среды.

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2F^2 I}} = k \sqrt{\frac{\epsilon T}{\frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2}}, \quad k = \sqrt{\frac{\epsilon_0 R}{2F^2}}. \quad (9.4)$$

Из анализа уравнения видно, что:

- 1) увеличение концентрации ионов в растворе и повышение их заряда ведет к уменьшению толщины диффузного слоя λ ;
- 2) повышение температуры увеличивает толщину λ , так как за счет теплового движения ионов диффузный слой размывается;
- 3) рост диэлектрической проницаемости среды ведет к увеличению диссоциации электролитов и увеличению толщины диффузного слоя λ .

При введении в раствор многозарядных ионов параметр Дебая χ становится большим, следовательно, толщина слоя Гуйе $\lambda = 1/\chi$ будет стремиться к нулю.

9.3. Понятие электрокинетического потенциала

При относительном перемещении дисперсной фазы и дисперсионной среды независимо от причин их вызывающих происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения. **Плоскость скольжения** обычно проходит по диффузному слою. В результате часть его ионов остается в дисперсионной среде. Дисперсная фаза приобретает нескомпенсированный электрический заряд. Дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при разрыве диффузного слоя, называется **электрокинетическим потенциалом** или **дзета-потенциалом** (ξ -потенциалом). Плоскость скольжения может находиться на разном расстоянии от межфазной поверхности. Это расстояние зависит от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз и некоторых других факторов. Соответственно, от всех этих факторов будет зависеть и значение электрокинетического потенциала. В общем случае дзета-потенциал всегда меньше потенциала диффузного слоя ϕ_δ , и это

различие тем больше, чем меньше протяженность диффузной части двойного электрического слоя, т. е. его толщина λ .

Значительное влияние на электрокинетический потенциал оказывает рН среды, поскольку ионы H^+ и OH^- обладают высокой адсорбционной способностью. Изменение кислотности среды может привести к перезарядке фаз.

Наибольшее значение электрокинетический потенциал имеет для фаз, на поверхности которых имеются ионогенные гранулы. Их степень диссоциации определяют заряд поверхности. К таким веществам относятся оксиды металлов (кремния, алюминия, железа), на поверхностях которых дзета-потенциал может достигать 100 мВ и более.

Величина электрокинетического потенциала во многом характеризует интенсивность протекания электрокинетических явлений.

9.4. Электрокинетические явления

Существование двойного электрического слоя на границе раздела фаз обуславливает возникновение ряда характерных свойств дисперсных систем, в частности электрокинетических явлений.

Электрокинетические явления, исходя из причинно-следственных связей, бывают двух типов:

1) под действием приложенной к системе разности потенциалов наблюдаются движение фаз относительно друг друга; к ним относятся явления *электрофореза* и *электроосмоса*;

2) в результате естественного или принудительного движения фаз относительно друг друга в дисперсной системе возникает разность потенциалов между ее частями; эти явления называются *потенциалом течения* и *потенциалом седиментации*.

Электроосмос – это направленное перемещение жидкой дисперсионной среды в пористом теле под действием приложенной разности потенциалов.

Электроосмос можно наблюдать в наполненной жидкостью U-образной трубке, в нижней части которой находится пористый материал (рис. 9.2).

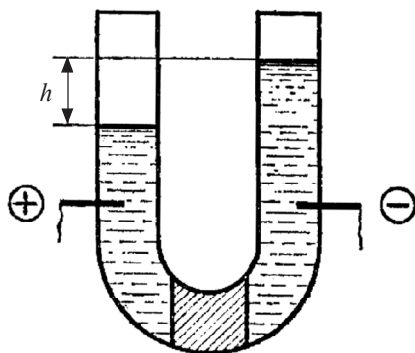


Рис. 9.2. Схема опыта для наблюдения электроосмоса

При прохождении тока наблюдается перенос жидкости из одного колена в другое и устанавливается постоянная разность уровней жидкости. Движение жидкости к одному из электродов происходит благодаря наличию ДЭС на поверхности раздела пористый материал – жидкость.

Теория электроосмоса была разработана Г. Гельмгольцем и позднее развита в работах Ж. Перена, М. Смолуховского и др.

В теории электроосмоса скорость движения жидкости в плоских капиллярах большой протяженности при стационарном режиме течения определяется из равенства электрической силы $F_{эл}$, действующей на тонкий слой жидкости, и силы внутреннего трения $F_{тр}$:

$$F_{эл} = E \cdot \rho \cdot dx,$$

$$F_{тр} = \eta \frac{d^2 u}{dx^2} dx, \quad (9.5)$$

где E – напряженность поля; ρ – объемная плотность заряда; η – вязкость жидкости; u – линейная скорость движения; dx – толщина слоя жидкости (при $S = 1$).

Допуская, что внешнее электрическое поле не изменяет равновесного заряда и распределение потенциала в ДЭС в направлении, перпендикулярном к границе скольжения, и, подставляя ρ из уравнения Пуассона, получают следующее уравнение:

$$-E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\phi}{dx} = \eta \frac{d^2u}{dx^2}, \quad (9.6)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость; ε_0 – электрическая константа, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Интегрируя дважды уравнение (9.6) при граничных условиях $x = \infty$, $x = x$ и $x = \infty$, $x = \Delta$, получают следующее выражение для скорости электроосмоса:

$$u = \frac{E\varepsilon\varepsilon_0\xi}{\eta}, \quad (9.7)$$

где ξ – электрокинетический потенциал.

В работах Смолуховского показано, что уравнение (6.7) применимо для капиллярной системы произвольного сечения, если радиус капилляров велик по сравнению с толщиной ДЭС.

Для практического применения более удобно уравнение, в которое входят величины, измеряемые непосредственно в опыте.

Так, выразив линейную скорость u через объемную скорость v , а напряженность E через силу тока I , получают:

$$u = \frac{v}{\pi \cdot r^2}, \quad (9.8)$$

$$E = \frac{U}{l} = \frac{I \cdot R}{l} = \frac{I \cdot \rho \cdot l}{l \cdot \pi \cdot r^2} = \frac{I}{\chi_v \cdot \pi \cdot r^2}. \quad (9.9)$$

В уравнениях (6.8) и (6.9) r и l – радиус и длина капилляра; I – сила тока; ρ – удельное сопротивление; χ_v – удельная электропроводность раствора; R – сопротивление, U – напряжение.

С учетом уравнений (9.7) – (9.9)

$$\xi = \frac{v \cdot \eta \cdot \chi_v}{I \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}. \quad (9.10)$$

Все величины в уравнении (9.10) определяют экспериментально; в уравнение не входят размеры капилляра, что позволяет измерить объемную скорость течения жидкости не через единичный капилляр, а через систему капилляров, т. е. пористую диафрагму.

Входящие в уравнение (9.10) вязкость жидкости η , диэлектрическая проницаемость ϵ и удельная электропроводность χ_v измеряют в жидкости вне диафрагмы. Это вносит некоторые ошибки при расчете ξ по уравнению (9.10), так как внутри диафрагмы в тонком слое жидкости у поверхности эти величины могут иметь другие значения.

Особенно заметна ошибка при расчете ξ -потенциала, если не учитывать увеличение электропроводности жидкости в тонких капиллярах диафрагмы по сравнению с жидкостью вне диафрагмы, вызываемое повышением концентрации ионов около поверхности (в пределах ДЭС).

Добавочная удельная электрическая проводимость жидкости в капиллярной системе по сравнению с жидкостью вне ее называется поверхностной проводимостью χ_s .

Поверхностная проводимость χ_s является одной из характеристик поверхности раздела, которую надо учитывать при расчете электрокинетического потенциала ξ и при выборе оптимального режима ряда технологических процессов, например при проведении электродиализа, определении пористости грунтов и т. д.

При расчете величины ξ поверхностная проводимость учитывается путем введения в уравнение (9.10) коэффициента эффективности диафрагмы α :

$$\xi_s = \xi_v \cdot \alpha, \quad (9.11)$$

$$\alpha = \frac{\chi_v + \chi_s}{\chi_v}. \quad (9.12)$$

Поправка, учитывающая поверхностную проводимость, особенно существенна для тонкопористых капиллярных систем. Так, если радиус капилляра значительно больше толщины ДЭС, жидкость, текущая через капилляр, имеет электрическую проводимость, близкую величине χ_v . Если же радиус капилляра и толщина ДЭС примерно одинаковы, электрическая проводимость жидкости в капилляре больше χ_v ; в этом случае необходимо вводить поправку на поверхностную проводимость.

Электроосмос применяется для определения знака и величины электрокинетического потенциала, а также для высушивания пористых материалов.

Электрофорез – направленное движение частиц твердой дисперсной фазы под действием приложенной разности потенциалов.

Экспериментально электрофорез обнаруживается по выделению дисперсной фазы на одном из электродов или в приэлектродном пространстве, по смещению границы раздела коллоидная система – дисперсионная среда к одному из электродов (макроэлектрофорез), а также путем наблюдения за перемещением отдельных частиц с помощью микроскопа (микроэлектрофорез).

Прибор представляет U-образную трубку (рис. 9.3), в которую заливают золь до границы *a-a*. Сверху на нее наливается контактная жидкость, проводящая ток (вода). В нее опускаются электроды.

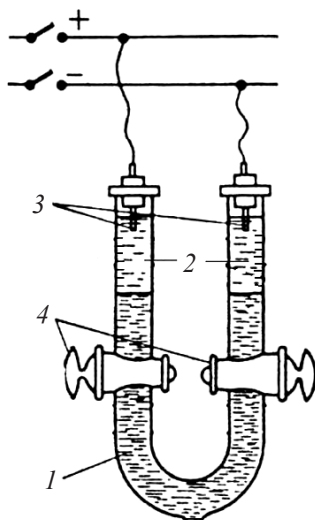


Рис. 9.3. Схема проведения опыта для электрофореза

Под действием приложенного тока наблюдается перемещение границы на определенное расстояние за определенное время. Линейная скорость движения определяется величиной ξ -потенциала частиц дисперсной фазы.

Должны выполняться следующие условия:

- 1) частицы дисперсной фазы – диэлектрики;
- 2) размер частиц превышает толщину диффузного слоя.

В теории электрофореза, разработанной Смолуховским, Гюккелем и другими авторами, движение частицы в электрическом поле рассматривается как результат действия на ее поверхностный заряд электрической силы F_1 и силы сопротивления среды F_2 .

В стационарных условиях, т. е. когда $F_1 + F_2 = 0$ и при $\chi \cdot a \gg 1$ (где χ – параметр Дебая; a – радиус частицы), для скорости электрофореза получено уравнение

$$u = \frac{\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{\eta}, \quad (9.13)$$

$$\xi = \frac{u}{E} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (9.14)$$

при $\chi \cdot a \ll 1$

$$u = \frac{2\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{3\eta}. \quad (9.15)$$

Для сравнения способности к электрофорезу различных дисперсных систем пользуются электрофоретической подвижностью – линейной скоростью движения частиц при единичной напряженности электрического поля:

$$u_{\text{эф}} = \frac{u}{E} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \xi}{\eta} \left[\text{м}^2 / (\text{с} \cdot \text{В}) \right]. \quad (9.16)$$

Электрофорез широко применяют в практике для получения электрофоретических покрытий и электрокоагуляции суспензий.

Образование электрофоретического осадка на поверхности электрода представляет собой многостадийный процесс, в котором основными стадиями являются следующие:

- 1) подвод и концентрирование частиц у поверхности электрода;
- 2) коагуляция в приэлектродном пространстве.

При осаждении из коллоидных систем и суспензий, содержащих частицы размером меньше 1 мкм, подвод частиц и их концентрирование у поверхности электрода происходит в основном за счет сил, действующих на поверхностный заряд частиц.

Скорость подвода и масса образующегося на электроде осадка зависят от характера электрического поля. В неоднородном поле с соосными цилиндрическими электродами (один электрод внутри другого) осаждение частиц происходит на внутреннем электроде. Массу осадка рассчитывают по формуле

$$m = 2\pi \cdot l \cdot \lambda \frac{c_0 \cdot c_m}{c_m - c_0}, \quad (9.17)$$

$$\lambda = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi \cdot U}{\eta \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right)}, \quad (9.18)$$

где l – длина покрытой части электрода; c_0 – концентрация суспензии в растворе; c_m – концентрация суспензии при электродном пространстве; r_1, r_2 – радиусы электродов; U – приложенное напряжение; ε – диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ξ – электрокинетический потенциал.

При выводе этой формулы предполагалось, что лимитирующей стадией процесса является доставка частиц к электроду, и, следовательно, коагуляция протекает быстро при достижении предельного значения c_m .

При осаждении в однородном электрическом поле, образованном системой параллельно расположенных плоских электродов, массу электрофоретического осадка рассчитывают по формуле

$$m = u_{\text{эф}} \cdot c \cdot \tau \cdot S \cdot E, \quad (9.19)$$

где $u_{\text{эф}}$ – электрофоретическая подвижность; E – напряженность поля; c – концентрация суспензии; τ – время осаждения; S – поверхность электрода.

Потенциал течения – возникновение разности потенциалов в результате продавливания дисперсионной среды через пористую

мембрану или диафрагму. Величина его зависит от приложенного при этом давления.

Разность потенциалов (потенциал течения) возникает при транспортировке жидкостей и суспензий по трубопроводам или продавливании через пористые мембраны, прямо пропорциональная давлению, под которым идет движение жидкости (P).

Зная потенциал течения можно определить ξ -потенциал:

$$\xi = \frac{\alpha \cdot \varepsilon_v \cdot \eta \cdot U_{\text{теч}}}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot \Delta P}. \quad (9.20)$$

Потенциал седиментации – возникновение разности потенциалов по высоте столба суспензии под влиянием передвижения частиц дисперсной фазы.

Потенциал седиментации зависит от гидродинамических параметров системы, частичной концентрации суспензии. Частицы дисперсной фазы под действием гравитации оседают. Они несут избыточный отрицательный заряд, который фиксируется гальванометром. ξ -потенциал через потенциал седиментации равен:

$$\xi = \frac{3\alpha \cdot \varepsilon_v \cdot \eta \cdot U_{\text{сед}}}{4\pi \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot v \cdot g}, \quad (9.21)$$

где r – радиус частиц; v – частичная концентрация.

В этом случае ΔP меняется на силу тяжести $F_g = \varphi \cdot g(\rho - \rho_0)$ или $F_g = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot v$, где φ – объемная доля дисперсной фазы, а для сферических частиц $\varphi = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot v$, тогда

$$\xi = \frac{\alpha \cdot \varepsilon_v \cdot \eta \cdot U_{\text{сед}}}{\varphi \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)}. \quad (9.22)$$

Возникновение любого из электрокинетических явлений в дисперсной системе происходит в результате движения одной из фаз относительно другой, что приводит к нарушению целостности

диффузной части ДЭС и возникновению электрокинетического потенциала. Его величина и знак характеризуют интенсивность протекающих электрокинетических явлений.

Явления потенциала течения и седиментации наблюдаются в производствах, где осуществляется транспортировка жидкостей (перекачка жидкого топлива, технологических растворов), осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз. Возникающие при этом высокие разности потенциалов между частями трубопроводов и аппаратов могут стать причинами пожаров и взрывов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 9.1.

Частицы золя в водной среде при $pH = 6$ обладают ξ -потенциалом $42,8 \cdot 10^{-3}$ В. На какое расстояние сместятся частицы за 20 минут, если $U = 200$ В, расстояние между электродами $l = 0,2$ м; $\varepsilon = 80,1$; $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с?

Решение:

Все единицы измерения переводим в систему СИ, т. е. 20 мин = $20 \cdot 60 = 1200$ с.

ξ -потенциал определяется по формуле (9.14)

$$\xi = \frac{u}{E} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0}.$$

Линейная скорость движения – это расстояние (h), отнесенное ко времени (τ), т. е. $u = \frac{h}{\tau}$, а напряженность – это отношение напряжения (U) к расстоянию между электродами (l), т. е. $E = \frac{U}{l}$, тогда

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{h}{\tau} \cdot \frac{l}{U} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \Rightarrow h = \frac{\xi \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \tau \cdot U}{\eta \cdot l} = \\ &= \frac{42,8 \cdot 10^{-3} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 20 \cdot 60 \cdot 200}{1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2} = 3,03 \cdot 10^{-2} \text{ м.} \end{aligned}$$

Пример 9.2.

Рассчитайте электрофоретическую подвижность частиц оксида железа по следующим данным: скорость электроосмоса через диафрагму из таких же частиц в том же растворе составляет $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$; $\varepsilon = 80,3$; $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $I = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ А}$; $\chi_v = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\chi_s = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение:

Электрофоретическая подвижность определяется по формуле (9.16)

$$u_{\text{эф}} = \frac{u}{E} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \xi}{\eta}.$$

Необходимо найти ξ -потенциал через данные по электроосмосу по формуле (9.11)

$$\xi_s = \xi_v \cdot \alpha = \frac{\alpha \cdot u \cdot \eta \cdot \chi_v}{I \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}.$$

Коэффициент эффективности диафрагмы определяем по формуле (9.12):

$$\alpha = \frac{\chi_v + \chi_s}{\chi_v} = \frac{1,1 \cdot 10^{-2} + 2,2 \cdot 10^{-2}}{1,1 \cdot 10^{-2}} = 3,$$

$$\xi_s = \xi_v \cdot \alpha = \frac{\alpha \cdot u \cdot \eta \cdot \chi_v}{I \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} = \frac{3 \cdot 2,8 \cdot 10^{-8} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}}{2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 80,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 6,22 \cdot 10^{-2} \text{ В},$$

$$u_{\text{эф}} = \frac{u}{E} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi}{\eta} = \frac{80,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 6,22 \cdot 10^{-2}}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 4,02 \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{с} \cdot \text{В}}.$$

Пример 9.3.

Вычислите дзета-потенциал, если известно, что потенциал течения, определенный при продавливании раствора KCl через корундовую диафрагму под давлением $15 \cdot 10^3 \text{ Па}$, равен $25,5 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $\chi_v = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\alpha = 1,6$; $\eta = 10^{-2} \text{ Пуаз}$; $\varepsilon = 80$.

Решение:

Все единицы измерения переводим в систему СИ, т. е. $\eta = 10^{-2}$ Пуаз $= 10^{-2} \cdot 10^{-1} = 10^{-3}$ Па·с.

ξ -потенциал определяется по формуле (6.20)

$$\xi = \frac{\alpha \cdot \chi_v \cdot \eta \cdot U_{\text{теч}}}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot \Delta P} = \frac{1,6 \cdot 1,52 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 25,5 \cdot 10^{-3}}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 15 \cdot 10^3} = 0,058 \text{ В.}$$

Пример 9.4.

Рассчитайте массу осадка, полученного на цилиндрическом электроде при электрофорезе водной суспензии оксида железа. Длина электрода $l = 1,2$ см; радиус внутреннего электрода $r_2 = 1,5$ мм; радиус наружного $r_1 = 30$ мм; напряжение на электродах $U = 18$ В; $\varepsilon = 80$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\xi = 25$ мВ; $\tau = 10$ с; $c_m = 1,2 \cdot 10^3$ кг/м³, $c_0 = 0,8 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение:

Все единицы измерения переводим в систему СИ, т. е. $l = 1,2$ см $= 1,2 \cdot 10^{-2}$ м; $r_2 = 1,5$ мм $= 1,5 \cdot 10^{-3}$ м; $r_1 = 30$ мм $= 30 \cdot 10^{-3}$ м; $\xi = 25$ мВ $= 25 \cdot 10^{-3}$ В.

Массу осадка определяем по формуле (9.17), а для этого определим параметр по формуле (9.18)

$$\lambda = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi \cdot U}{\eta \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} = \frac{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \cdot 18}{10^{-3} \cdot \ln\left(\frac{30 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-3}}\right)} = 10,6 \cdot 10^{-8},$$

$$m = 2\pi \cdot l \cdot \lambda \frac{c_0 \cdot c_m}{c_m - c_0} = 2 \cdot 3,14 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 10,6 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,8 \cdot 10^3 \cdot 1,2 \cdot 10^3}{1,2 \cdot 10^3 - 0,8 \cdot 10^3} = 191,7 \cdot 10^{-7} \text{ кг.}$$

Пример 9.5.

Рассчитайте толщину диффузионного слоя частиц дисперсной фазы при 300 К в водном растворе NaCl концентрацией 25 мг/л. Относительная диэлектрическая проницаемость раствора составляет 79.

Решение:

Переведем концентрацию из мг/л в моль/л, т. е. необходимо поделить значение концентрации на молярную массу NaCl

$$C(\text{NaCl}) = 25 \frac{\text{мг}}{\text{л}} = \frac{25 \cdot 10^{-3}}{58} \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,43 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Определим ионную силу раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,43 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2 + 0,43 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2) = 0,43 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Рассчитаем толщину диффузионного слоя по формуле (9.4)

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I}} = \sqrt{\frac{79 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 300}{2 \cdot (96500)^2 \cdot 0,43 \cdot 10^{-3}}} = 0,467 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Пример 9.6.

Постройте график зависимости потенциала течения от давления для кварцевой диафрагмы в растворе хлорида натрия по следующим данным; $P(\text{Па})$ равно

а) $7,5 \cdot 10^3$; б) $15 \cdot 10^3$; в) $22,5 \cdot 10^3$; г) $30 \cdot 10^3$; д) $37,5 \cdot 10^3$;
 $\xi = 60 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\chi_s = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
 $\alpha = 1,5$.

Решение:

По формуле (9.20) рассчитывают потенциал течения при заданных давлениях p ; полученные данные записывают в табл. 9.1 и строят график зависимости $U_{\text{теч}} = f(P)$.

Т а б л и ц а 9.1

Результаты расчета потенциала течения

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	7,5	15	22,5	30	37,5
$U_{\text{теч}} \cdot 10^3, \text{ В}$	10,7	21,4	32,1	42,9	53,6

Пример 9.7.

Рассчитайте потенциал седиментации частиц карбоната бария в водном растворе хлорида натрия, если известно, что $\varphi = 0,2$; $\varepsilon = 81$; $\xi = 40 \cdot 10^{-3}$ В; $\rho - \rho_0 = 2,1 \cdot 10^3$ кг/м³; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\chi_v = 1 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹.

Решение:

Потенциал седиментации находят по формуле (9.20):

$$U_{\text{теч}} = \frac{40 \cdot 10^{-3} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 2,1 \cdot 10^3 \cdot 9,8}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 59 \cdot 10^{-3} \text{ В.}$$

Пример 9.8.

Рассчитайте скорость электрофореза частиц кварца в воде с учетом электрофоретического торможения по следующим данным: $\xi = 25 \cdot 10^{-3}$ В; $E = 3,6 \cdot 10^2$ В/м; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\alpha = 2 \cdot 10^{-8}$ м; $\chi = 1,5 \cdot 10^8$ Ом⁻¹·м⁻¹.

Решение:

По уравнению (6.13) рассчитывают скорость электрофореза:

$$u = \frac{2 \cdot 25 \cdot 10^{-3} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 3,6 \cdot 10^2 \cdot 1,1}{3 \cdot 10^{-3}} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

9.1. Построить график зависимости потенциала течения от давления для кварцевой диафрагмы в растворе хлорида калия по следующим данным: давление P (Па) равно

а) $5 \cdot 10^3$; б) $10 \cdot 10^3$; в) $15 \cdot 10^3$; г) $20 \cdot 10^3$; д) $25 \cdot 10^3$;

$\xi = 8 \cdot 10^{-2}$ В; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\chi_v = 2,1 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; $\alpha = 1,2$.

9.2. Рассчитайте скорость электрофореза частиц оксида алюминия в воде с учетом электрофоретического торможения по следующим данным: $\xi = 2 \cdot 10^{-2}$ В; $E = 5 \cdot 10^2$ В/м; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\alpha = 5 \cdot 10^{-7}$ м; $\chi = 1 \cdot 10^{-7}$ м⁻¹.

9.3. Рассчитайте скорость электрофореза частиц оксида алюминия в метаноле с учетом электрофоретического торможения по следующим данным: $\xi = 3 \cdot 10^{-2}$ В; $E = 3 \cdot 10^2$ В/м; $\varepsilon = 33$; $\eta = 0,8 \cdot 10^{-3}$ Па · с; $a = 1,5 \cdot 10^{-8}$ м; $\xi = 2 \cdot 10^9$ м⁻¹.

9.4. Рассчитайте потенциал течения через корундовую диафрагму в растворе хлорида калия, если известно, что скорость электрофореза частиц корунда, образующих диафрагму, в том же растворе без учета 10^{-6} м/с; $E = 4 \cdot 10^2$ В/м; $\varepsilon = 81$; $\eta = 0,8 \cdot 10^{-3}$ Па · с; $\alpha = 1,5$; $\chi = 2 \cdot 10^9$ м⁻¹; $a = 5 \cdot 10^{-8}$ м; $p = 4 \cdot 10^3$ Па; $\chi_v = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹.

9.5. Рассчитайте потенциал течения через диафрагму из частиц карбоната кальция в водном растворе хлорида натрия, если известно, что скорость электрофореза частиц карбоната в том же растворе без учета электрофоретического торможения равна $10 \cdot 10^{-6}$ м/с; $E = 4 \cdot 10^2$ В/м; $\varepsilon = 81$; $\eta = 0,8 \cdot 10^{-3}$ Па · с; $\chi = 1,5 \cdot 10^7$ м⁻¹; $a = 3 \cdot 10^{-7}$ м; $p = 5 \cdot 10^3$ Па; $\chi_v = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹; $\alpha = 1,2$.

9.6. Рассчитайте электрофоретическую подвижность частиц карбоната стронция в воде, если ξ , рассчитанный по скорости электрофореза без учета электрофоретического торможения, равен $50 \cdot 10^{-3}$ В; $E = 4 \cdot 10^2$ В/м; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с; $\chi = 1,5 \cdot 10^8$ м⁻¹; $a = 2 \cdot 10^{-8}$ м.

9.7. Рассчитайте скорость электроосмоса раствора хлорида калия через корундовую диафрагму, если известно, что ξ , рассчитанный по скорости электрофореза частиц корунда в том же растворе без учета электрофоретического торможения, равен $50 \cdot 10^{-3}$ В; $E = 2 \cdot 10^2$ В/м; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с; $\chi_v = 2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹; $\infty \cdot a = 3$; $a = 1,1$; $I = 2 \cdot 10^{-2}$ А.

9.8. Вычислите ξ , если известно, что потенциал течения, определенный при продавливании раствора хлорида калия через корундовую диафрагму под давлением $20 \cdot 10^3$ Па, равен $22,5 \cdot 10^{-3}$ В. Удельная проводимость раствора $\chi_v = 1,37 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, коэффициент эффективности диафрагмы $\alpha = 1,8$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

9.9. Рассчитайте электрофоретическую подвижность частиц оксида железа по следующим данным: скорость электроосмоса через диафрагму из таких же частиц в том же растворе $v = 2 \cdot 10^{-9}$ м³/с;

$\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\chi_v = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\chi_s = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $I = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ А}$.

9.10. Рассчитайте массу осадка, полученного на цилиндрическом электроде при электрофорезе водной суспензии оксида железа. Длина электрода $l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; радиус внутреннего электрода $r_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; радиус наружного $r_1 = 28 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; напряжение на электродах $U = 20 \text{ В}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\xi = 20 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $\tau = 15 \text{ с}$; $c_0 = 0,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_m = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

9.11. Рассчитайте массу осадка, полученного на цилиндрическом электроде при электрофорезе водной суспензии CaCO_3 . Длина электрода $l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; радиус внутреннего электрода $r_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, радиус наружного $r_1 = 28 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, напряжение на электродах $U = 10 \text{ В}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\xi = 25 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $\tau = 20 \text{ с}$; $c_0 = 0,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $c_m = 10^3 \text{ кг/м}^3$.

9.12. Рассчитайте массу осадка, полученного на цилиндрическом электроде при электрофорезе водной суспензии глины. Длина электрода $l = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; радиус внутреннего электрода $r_2 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, радиус наружного $r_1 = 14 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; напряжение на электродах $U = 5 \text{ В}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\xi = 30 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $t = 10 \text{ с}$; $c_0 = 0,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $c_m = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

9.13. Рассчитайте массу осадка, полученного на электроде при электрофорезе водной суспензии корунда при напряженности электрического поля $1 \cdot 10^2$; $2 \cdot 10^2$; $4 \cdot 10^2 \text{ В/м}$; концентрация суспензии $c = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; продолжительность осаждения $\tau = 10 \text{ с}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; ξ -потенциал, определенный по скорости электроосмоса без учета поверхностной проводимости, равен $49,6 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; коэффициент эффективности диафрагмы равен 1,8; поверхность плоского электрода $S = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

9.14. Рассчитайте электрофоретическую подвижность частиц корунда в воде, если известно, что скорость электроосмоса через корундовую диафрагму в том же растворе составляет $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$, удельная электрическая проводимость раствора $\chi_v = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; поверхностная проводимость диафрагмы $\chi_s = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; сила тока при электроосмосе $I = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ А}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

9.15. Рассчитайте потенциал седиментации частиц оксида алюминия в водном растворе хлорида калия по следующим данным: $\chi_v = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varphi = 0,1$; $\xi = 50 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $\rho - \rho_0 = 3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

9.16. Рассчитайте потенциал течения и построить график его зависимости от концентрации электролита (C) по следующим данным:

$C \cdot 10^{-3}, \text{ моль/м}^3$	0	0,1	0,5	1,0
$\kappa_v \cdot 10^3, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	2,13	20,6	79,4	154,0
$\xi \cdot 10^3, \text{ В}$	90	78	66	44

$\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\alpha = 1,0$; $P = 5 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

9.17. Под каким давлением должен продавливаться раствор хлорида калия через керамическую диафрагму, чтобы потенциал течения $U_{\text{теч}}$ составил $4 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $\xi = 30 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $\chi_v = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\alpha = 1,5$?

9.18. Вычислите ξ -потенциал по следующим данным: потенциал течения $U_{\text{теч}}$ составил $45 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $\chi_v = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\varepsilon = 1$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\alpha = 1,8$; $P = 4 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

9.19. Рассчитайте ξ -потенциал с учетом поверхностной проводимости на границе раздела кварцевая диафрагма раствор хлорида натрия и построить график зависимости C от концентрации электролита по следующим данным:

$C \cdot 10^{-3}, \text{ моль/м}^3$	0,1	0,2	0,3	0,45	0,7
$\chi_v \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	2	3	3,5	3,7	4
$\nu \cdot 10^9, \text{ м}^3/\text{с}$	5,1	3,1	1,1	0,7	0,2

$\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\alpha = 2,0$; $I = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ А}$.

9.20. Рассчитайте ξ -потенциал с учетом поверхностной проводимости на границе раздела кварцевая диафрагма раствор хлорида калия и построить график зависимости C от концентрации электролита по следующим данным:

$C \cdot 10^{-3}$, моль/м ³	0,1	0,2	0,45	0,7	1,0
$\chi_v \cdot 10^2$, Ом ⁻¹ · м ⁻¹	2	2,5	2,8	3,0	3,5
$\nu \cdot 10^9$, м ³ /с	1,5	1,0	0,5	0,25	0,1

$\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с; $\alpha = 3,0$; $I = 1,5 \cdot 10^{-3}$ А.

9.21. Рассчитайте толщину диффузионного слоя на поверхности частиц сульфата бария, находящегося в водном растворе NaCl концентрацией 45 мг/л. Относительная диэлектрическая проницаемость раствора при 291 К равна 82,2.

9.22. Водный раствор хлорида натрия под давлением $4,9 \cdot 10^4$ Па проходит через кварцевую мембрану. Вычислите потенциал течения на границе мембрана – раствор, если электрокинетический потенциал 0,04 В, удельная электропроводность среды 10^{-2} См · м⁻¹, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па · с, относительная диэлектрическая проницаемость 80.

10. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ

Оптические свойства дисперсных систем обусловлены взаимодействием электромагнитного излучения, обладающего определенной энергией, с частицами дисперсной фазы. Особенности оптических свойств дисперсных систем определяются природой частиц, их размерами, соотношением между длиной волны электромагнитного излучения и размерами частиц. Одним из характерных оптических свойств является рассеяние света.

В зависимости от свойств частиц дисперсной фазы и их размеров свет, проходя через дисперсную систему, может поглощаться, отражаться или рассеиваться.

Дисперсные системы способны к рассеянию света. В результате рассеяния проходящий через коллоидный раствор луч света становится видимым (эффект Тиндаля – рис. 10.1.). Этот вид рассеяния называется *опалесценцией* (в молекулярных и ионных растворах этот эффект не наблюдается).

Способностью к светорассеянию обладают не только частицы, но и ассоциаты молекул, макромолекулы, включения, нарушающие однородность среды. Рассеяние заключается в преобразовании веществом света, которое сопровождается изменением направления света. Схематически процесс рассеяния света продемонстрирован на рис. 10.1.

Теоретически эффект Тиндаля был обоснован Дж. У. Рэлеем. Он сумел вывести уравнение, связывающее интенсивность рассеиваемого света I_p с интенсивностью падающего света I_0 для случая сферических частиц, не поглощающих свет и не проводящих электрический ток и имеющих намного меньшие размеры по сравнению с длиной падающей волны в разбавленных растворах:

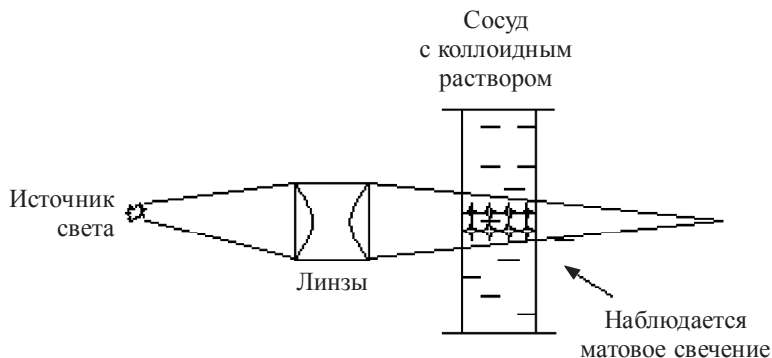


Рис. 10.1. Иллюстрация эффекта Тиндаля

$$I_p = 9\pi I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \Theta), \quad (10.1)$$

где ν – число частиц в единице объема; V – объем дисперсных частиц; I_0 – интенсивность падающего света; R – расстояние до частицы; n_0 – показатель среды; n_1 – частицы; Θ – угол падения света; λ – длина волны падающего света.

Или

$$I_p = \frac{k}{\lambda^4}. \quad (10.2)$$

Рассмотрим зависимость I_p от различных параметров:

1) Уравнение Рэлея показывает, что интенсивность рассеянного света пропорциональна интенсивности падающего света ($I_p \sim I_0$).

2) Величина I_p резко возрастает с увеличением разности в показателях преломления ($n_1 - n_0$). Так как для жидкостей разницы в показателях преломления дисперсионной фазы и дисперсионной среды велика, то велико и их светорассеяние.

3) Интенсивность светорассеяния пропорциональна весовой концентрации частиц. Такую закономерность можно использовать для определения концентрации дисперсионной фазы.

4) Величина I_p пропорциональна квадрату объема частиц V^2 и может быть использована для определения размеров частиц. Однако

линейный характер этой зависимости сохраняется лишь в области малых размеров частиц. При увеличении частиц до размеров, сопоставимых или превышающих длину световой волны, светорассеяние переходит в отражение света и интенсивность рассеяния уменьшается. Поэтому зависимость интенсивности рассеянного света I_p от размера коллоидных частиц имеет максимум.

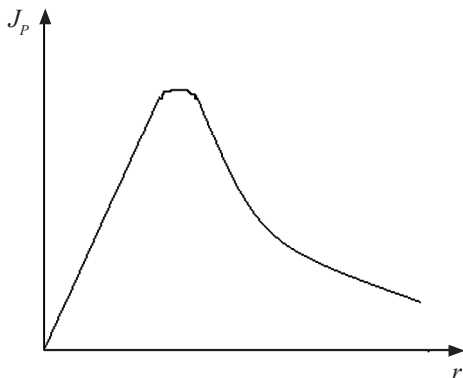


Рис. 10.2. Зависимость интенсивности рассеянного света от радиуса коллоидных частиц

Рассеянию по Рэлею соответствует только начальный участок (до максимума). Область применения этого уравнения ограничена следующим условием:

$$2\pi r/\lambda < 0,3.$$

Для видимой части спектра это условие соответствует значениям r не более $(2-4) \cdot 10^{-6}$ см.

Таким образом, максимум светорассеяния в видимой части светового спектра приходится на системы коллоидной степени дисперсности. Поэтому становится понятным, почему наблюдение опалесценции является одним из чрезвычайно чувствительных методов обнаружения коллоидного состояния.

5) Интенсивность светорассеяния обратно пропорциональна λ^4 . Это означает, что при прохождении белого света преимущественно должны рассеиваться наиболее короткие волны синей и фиоле-

товой части спектра. То обстоятельство, что свет коротких волн рассеивается сильнее, определяет голубую окраску неба. Интенсивность рассеянного фиолетового света примерно в 16 раз превышает интенсивность рассеянного красного света, длина волны которого лишь в 2 раза превышает длину волны фиолетового.

Следует отметить, что для грубодисперсных систем (размеры коллоидных частиц сопоставимы или превышают длину волны падающего света) интенсивность рассеянного света слабее зависит от длины волны. В этом случае принимают, что $I_p \sim \frac{1}{\lambda^x}$, где x меняется от 4 для частиц малого размера (рэлеевское рассеяние) до 0 (полное отражение света частицами с размерами, превышающими длину волны).

Существует уравнение Клаузиуса

$$I_p = \frac{k}{\lambda^2}. \quad (10.3)$$

Чтобы доказать, какое из уравнений более точно соответствует эксперименту из этих двух, нужно рассчитать константу и определить отклонение (ошибку). Где ошибка будет наименьшей, то уравнение более точно описывает экспериментальные данные.

Рассеяние света вызывают не только высокодисперсные частицы, но и ассоциаты молекул, макромолекулы и другие включения, нарушающие однородность среды.

Оптические методы исследования коллоидных растворов

В настоящее время оптические методы исследования являются наиболее распространенными для определения размера, формы и структуры коллоидных частиц. Это объяснимо быстротой и удобством методов, а также точностью получаемых результатов.

Наиболее часто используемые методы:

- ультрамикроскопия;
- электронная микроскопия;
- нефелометрия;
- турбидиметрия.

Ультрамикроскопия

Используется ультрамикроскоп, сконструированный Р. Зигмонди и Г. Зидентопфом, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном оптическом микроскопе. При этом сплошная опалесценция, видимая невооруженным глазом, разрешается в отблески отдельных частиц. Каждый отблеск – это свечение светового пучка волн, рассеянных одной частицей под разными углами, доступен для микроскопической регистрации. Непосредственное наблюдение светорассеивания позволяет определить средний размер частиц и получить представление о их форме.

Электронная микроскопия

Электронный микроскоп, в котором вместо световых лучей используются пучки электронов с длиной волны 0,02–0,05 Å. Это резко увеличивает разрешающую способность и дает возможность непосредственно видеть и фотографировать коллоидные частицы.

Нефелометрия

Интенсивность света, рассеянного некоторым объемом V коллоидного раствора, пропорциональна произведению ($c \cdot V$), т. е. общему числу рассеивающих частиц. На этой закономерности основан метод определения концентрации, называемый *нефелометрией*. В соответствующем приборе – нефелометре – имеются две кюветы переменного объема V_1 и V_2 . В одну из них помещают раствор с известной концентрацией c в другую – с неизвестной концентрацией c .

Определяя интенсивность светорассеяния системы, можно установить размер частиц или концентрацию дисперсной фазы. В основе нефелометрии лежит уравнение Рэлея, которое можно представить в виде, принимая одинаковые условия рассеивания света: $\Theta, \lambda, n, R - \text{const}$:

$$I_p = I_0 k \cdot v \cdot V^2 \text{ или } I_p = I_0 k \cdot c \cdot V,$$

т. е. возможно определение концентрации дисперсной системы « c », « V » объема частиц, « d » диаметра частиц.

То есть при постоянном объеме

$$\frac{I_{P1}}{I_{P2}} = \frac{c_1}{c_2}, \quad (10.4)$$

при постоянной концентрации

$$\frac{I_{P1}}{I_{P2}} = \frac{v_1 \cdot V_1^2}{v_2 \cdot V_2^2} = \frac{d_1^3}{d_2^3} = \frac{l_1}{l_2}, \quad (10.5)$$

где l – это толщина слоя через который проходит свет.

Чтобы доказать применимость уравнения Релея, надо доказать эти равенства.

Турбидиметрия

Уравнение Рэлея выведено для неокрашенных зольей, т. е. не поглощающих свет. Однако многие коллоидные растворы имеют определенную окраску. Оптические свойства коллоидных растворов можно характеризовать по изменению интенсивности света при прохождении через систему. Для реализации метода используются фотоколориметры.

В 1760 г. И. Ламберт, а еще ранее П. Бугер, изучая рассеяние света, установили следующую зависимость между интенсивностью прошедшего света и толщиной среды, через которую этот свет прошел:

$$I_p = I_0 e^{-kd}, \quad (10.6)$$

где I_p – интенсивность прошедшего света; I_0 – интенсивность падающего света; k – коэффициент поглощения; d – толщина поглощающего слоя.

А. Бер показал, что коэффициенты поглощения растворов с абсолютно бесцветными и прозрачными растворителями пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества c :

$$k = \varepsilon \cdot c. \quad (10.7)$$

Вводя значение молярного коэффициента поглощения ε в уравнение Бугера – Ламберта, получаем закон, устанавливающий зави-

симось интенсивности прошедшего света от толщины слоя и концентрации растворенного вещества (закон Бугера – Ламберта – Бера):

$$I_p = I_0 e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}. \quad (10.8)$$

Для удобства расчетов часто это выражение логарифмируют и получают следующее соотношение:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I_p} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d. \quad (10.9)$$

Выражение $\ln \left(\frac{I_0}{I_p} \right)$ обозначают буквой D и называют оптической плотностью раствора или экстинкцией; ε – молярный коэффициент поглощения вещества (или коэффициент экстинкции); c – концентрация вещества; d – толщина слоя, через который проходит световой луч.

Закон Бугера – Ламберта – Бера был выведен для гомогенных систем, но впоследствии удалось установить, что он вполне применим и для коллоидных растворов высокой дисперсности. Необходимыми условиями применимости этого закона к коллоидным системам являются следующие:

- а) не слишком большая толщина слоя дисперсионной среды;
- б) не очень высокая концентрация дисперсной фазы.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 10.1.

Для 1 % коллоидного раствора серы получены следующие данные по светорассеянию.

λ , нм	574	566	532
I_p	50	60	72

Какое из уравнений – Рэлея или Клаузиуса – более точно соответствует эксперименту?

Решение:

Определим константы по уравнению Рэлея (10.2):

$$I_p = \frac{k}{\lambda^4} \Rightarrow k = I_p \cdot \lambda^4$$

$$k_1 = 50 \cdot (574 \cdot 10^{-9})^4 = 5,43 \cdot 10^{-24}$$

$$k_2 = 60 \cdot (566 \cdot 10^{-9})^4 = 6,13 \cdot 10^{-24}$$

$$k_3 = 72 \cdot (532 \cdot 10^{-9})^4 = 5,77 \cdot 10^{-24}$$

$$k_{\text{cp}} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = \frac{5,43 \cdot 10^{-24} + 6,13 \cdot 10^{-24} + 5,77 \cdot 10^{-24}}{3} = 5,78 \cdot 10^{-24}.$$

Рассчитаем ошибку по данному уравнению:

$$\Delta = \frac{k_{\text{наиб}} - k_{\text{наим}}}{k_{\text{cp}}} \cdot 100 = \frac{(6,13 - 5,43) \cdot 10^{-24}}{5,78 \cdot 10^{-24}} \cdot 100 = 12 \, \%.$$

Определим константы по уравнению Клаузиуса (10.3)

$$I_p = \frac{k}{\lambda^2} \Rightarrow k = I_p \cdot \lambda^2$$

$$k_1 = 50 \cdot (574 \cdot 10^{-9})^2 = 1,64 \cdot 10^{-11}$$

$$k_2 = 60 \cdot (566 \cdot 10^{-9})^2 = 1,92 \cdot 10^{-11}$$

$$k_3 = 72 \cdot (532 \cdot 10^{-9})^2 = 2,02 \cdot 10^{-11}$$

$$k_{\text{cp}} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = \frac{1,64 \cdot 10^{-11} + 1,92 \cdot 10^{-11} + 2,02 \cdot 10^{-11}}{3} = 1,87 \cdot 10^{-11}.$$

Рассчитаем ошибку по данному уравнению:

$$\Delta = \frac{k_{\text{наиб}} - k_{\text{наим}}}{k_{\text{cp}}} \cdot 100 = \frac{(2,02 - 1,64) \cdot 10^{-11}}{1,87 \cdot 10^{-11}} \cdot 100 = 21,4 \, \%.$$

По результатам расчета ошибка по уравнению Рэлея меньше, таким образом данные подчиняются уравнению Рэлея.

Пример 10.2.

В опыте было установлено, что интенсивность светорассеяния зависит от толщины слоя коллоидного раствора.

I_p	28,5	52,2	74,5	91,8	100,9	106,0
l , мм	2,5	4,5	6,5	8,5	9,5	10,0

Соответствуют ли эти данные уравнению Рэлея?

Решение:

Необходимо доказать равенство (10.5): $\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{l_1}{l_2}$

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{52,2}{28,5} = 1,83 \quad \frac{l_1}{l_2} = \frac{4}{2,5} = 1,6$$

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{91,8}{74,5} = 1,23 \quad \frac{l_1}{l_2} = \frac{8,5}{6,5} = 1,3$$

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{106}{100,9} = 1,05 \quad \frac{l_1}{l_2} = \frac{10}{9,5} = 1,05.$$

Равенства выполняются, таким образом данные подчиняются уравнению Рэлея.

Пример 10.3.

Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света длиной волн $\lambda_1 = 530$ нм и $\lambda_2 = 780$ нм?

Решение:

Для двух длин волн интенсивность рассеянного света определится по формуле (10.2): $I_p = \frac{k}{\lambda^4}$

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{k}{\lambda_1^4} \cdot \frac{\lambda_2^4}{k} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^4 = \left(\frac{780}{530} \right)^4 = 4,69.$$

При увеличении длины падающего света с 530 до 780 нм интенсивность рассеянного света снижается в 4,69 раза.

Пример 10.4.

Вычислите значение молярного коэффициента поглощения при прохождении света (длина волны 470 нм) через слой коллоидного раствора гидроксида железа концентрации $c = 0,1$ % при толщине слоя $l = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м, $I_p = 5,9$ %.

Решение:

Для вычисления молярного коэффициента поглощения применим уравнение Бугера – Ламберта – Бера в логарифмической форме (10.9):

$$\ln \left(\frac{I_0}{I_p} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

$$\varepsilon = \frac{(\ln I_0 - \ln I_p)}{c \cdot l}.$$

Интенсивность падающего света составляет 100 %, таким образом

$$\varepsilon = \frac{(\ln I_0 - \ln I_p)}{c \cdot l} = \frac{(\ln 100 - \ln 5,9)}{0,1 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 11,3 \cdot 10^3.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

10.1. Представьте графически экспериментальные данные о зависимости интенсивности рассеянного света (I_p) в произвольных единицах от толщины слоя коллоидного раствора (l) и покажите соответствие этих данных теоретическому уравнению Рэлея:

I_p	20,7	36,9	51,8	70,4	79
$l \cdot 10^3, \text{ м}$	2,5	4,5	6,5	8,5	10

10.2. Представьте графически экспериментальные данные о зависимости интенсивности рассеянного света (I_p) в произвольных единицах от толщины слоя коллоидного раствора (l) и покажите соответствие этих данных теоретическому уравнению Рэлея:

I_p	12,4	21,1	29,8	38,8	44
$l \cdot 10^3, \text{ м}$	2,5	4,5	6,5	8,5	9,5

10.3. На основании экспериментальных данных по зависимости яркости конуса Тиндаля (I_p), наблюдаемого в коллоидном растворе оловянной кислоты, от средней длины волны света (λ) покажите справедливость уравнения Рэлея для рассеянных лучей света:

Длина волны света $\lambda \cdot 10^9, \text{ м}$	566	533	484
Экстраполированная яркость I_p рассеянных лучей (эффект Тиндаля)	1400	2040	2680

10.4. На основании экспериментальных данных по зависимости яркости конуса Тиндаля (I_p), наблюдаемого в 1 % коллоидном растворе серы, от средней длины волны света (λ) покажите, какое из уравнений рассеяния света – уравнение Рэлея или уравнение Клаузиуса – более точно отвечает экспериментальным данным:

Длина волны света $\lambda \cdot 10^9, \text{ м}$	631	596	574	566	532
Экстраполированная яркость I_p рассеянных лучей	490	700	850	880	1080

10.5. На основании экспериментальных данных по зависимости яркостей конуса Тиндаля, экстраполированной при $l = 0$ ($I_{l=0}$) и скорректированной яркости ($I_{\text{корр}} = I_{l=0} / C$), где C – концентрация коллоидных частиц в грамме на 100 см^3 золя, от средней длины волны света (λ) покажите, какое из уравнений рассеяния света –

уравнение Рэлея или уравнение Клаузиуса – более точно отвечает экспериментальным данным:

Концентрация золя, %	0,2	0,02	0,002	0,02	0,2
Длина волны света $\lambda \cdot 10^9$, м	631	596	574	566	532
Экстраполированная яркость	600	840	12	125	1350
Корректированная яркость	3000	4200	6000	6250	6750

10.6. На основании экспериментальных данных по зависимости яркостей конуса Тиндаля: экстраполированной при $l = 0$ ($I_{l=0}$) и корректированной яркости ($I_{\text{корр}} = I_{l=0} / C$), где C – концентрация коллоидных частиц в грамме на 100 см^3 золя, от средней длины волны света (λ), покажите, какое из уравнений рассеяния света – уравнение Рэлея или уравнение Клаузиуса – более точно отвечает экспериментальным данным для 0,005 % золь с коллоидными частицами диаметром $9,3 \cdot 10^{-8}$ м.

Длина волны света $\lambda \cdot 10^9$, м	631	596	574	566	532
Экстраполированная яркость	590	700	900	900	1050
Корректированная яркость $I_{\text{к}} \cdot 10^{-5}$	1,18	1,4	1,8	1,8	2,14

10.7. На основании экспериментальных данных по зависимости яркостей конуса Тиндаля: экстраполированной при $l = 0$ ($I_{l=0}$) и корректированной яркости ($I_{\text{корр}} = I_{l=0} / C$), где C – концентрация коллоидных частиц в грамме на 100 см^3 золя, от средней длины волны света (λ), покажите, какое из уравнений рассеяния света – уравнение Рэлея или уравнение Клаузиуса – более точно отвечает экспериментальным данным для 0,0025 % золь с коллоидными частицами диаметром $13,5 \cdot 10^{-9}$ м.

Длина волны света $\lambda \cdot 10^9$, м	631	596	566	532
Экстраполированная яркость	250	310	340	420
Корректированная яркость $I_{\text{к}} \cdot 10^{-5}$	1,0	1,24	1,36	1,68

10.8. По данным зависимости светорассеяния (I_p) от числа (v) и величины (V) коллоидных частиц канифоли покажите приложимость уравнения Рэлея для данных систем.

Объем частиц V , мкм ³	0,0172	0,0216
Число частиц v в 1 см ³	$1300 \cdot 10^6$	$433,7 \cdot 10^6$
Светорассеяние I_p , а	$14,28 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-10}$

10.9. По данным зависимости светорассеяния (I_p) от числа (v) и величины (V) коллоидных частиц канифоли покажите применимость уравнения Рэлея для данных систем.

Объем частиц V , мкм ³	0,0119	0,01236
Число частиц v в 1 см ³	$783,2 \cdot 10^6$	$3692 \cdot 10^6$
Светорассеяние I_p , а	$4,76 \cdot 10^{-10}$	$23,12 \cdot 10^{-10}$

10.10. По данным зависимости светорассеяния (I_p) от числа (v) и величины (V) коллоидных частиц канифоли покажите применимость уравнения Рэлея для данных систем.

Объем частиц V , мкм ³	0,0131	0,0133
Число частиц v в 1 см ³	$3552 \cdot 10^6$	$719 \cdot 10^6$
Светорассеяние I_p , а	$27,89 \cdot 10^{-10}$	$4,76 \cdot 10^{-10}$

10.11. По данным зависимости светорассеяния (I_p) от числа (v) и величины (V) коллоидных частиц канифоли покажите применимость уравнения Рэлея для данных систем.

Объем частиц V , мкм ³	0,0134	0,0135
Число частиц v в 1 см ³	$3496 \cdot 10^6$	$1732 \cdot 10^6$
Светорассеяние I_p , а	$22,4 \cdot 10^{-10}$	$13,28 \cdot 10^{-10}$

10.12. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света длиной волн $\lambda_1 = 430$ нм и $\lambda_2 = 680$ нм?

10.13. Вычислите среднее значение молярного коэффициента поглощения при прохождении света (длина волны 470 нм) через слой коллоидного раствора гидроокиси железа различной концентрации C при разной толщине слоя l . Данные опытов приведены ниже:

Концентрация C , %	0,1	0,05	0,04	0,02
Толщина слоя $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5,0	5,0
Интенсивность прошедшего света I_p , %	5,9	10,9	11,0	32,5

10.14. С помощью уравнения Рэлея рассчитайте, во сколько раз интенсивность рассеянного света дисперсной системы больше при освещении светом с длиной волны $\lambda_1 = 310$ нм или длиной волны $\lambda_2 = 490$ нм.

10.15. С помощью уравнения Рэлея рассчитайте, во сколько раз интенсивность рассеянного света дисперсной системы больше при освещении светом с длиной волны $\lambda_1 = 360$ нм или длиной волны $\lambda_2 = 510$ нм.

10.16. При прохождении лучей света с длиной волны $\lambda = 430$ нм. Теореллом были получены нижеуказанные значения процента прохождения лучей I_p через слой золя мастики различной концентрации и толщины l . Вычислите среднее значение коэффициента поглощения ε золя.

Концентрация C , %	0,60	0,20	0,08	0,04	0,02	0,01
$l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	20,0	20,0	20,0	30,0
I_p , %	3,1	29,4	2,6	15,9	40,6	52,8

10.16. Лучи света с длиной волны $500 \cdot 10^{-3}$ м проходят через коллоидные растворы мастики различных концентраций и толщины. Процент лучей, прошедших через золи, приведен из опытных данных Теорелла. Определите средний коэффициент поглощения ε золя.

Концентрация C , %	1,0	0,60	0,20	0,06	0,02	0,01
$l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	2,5	20,0	20,0	30,0
I_p , %	2,9	9,0	42,5	15,0	52,8	63,5

10.17. Вычислите среднее значение коэффициента поглощения при прохождении лучей света (длина волны $600 \cdot 10^{-3}$ м) через слой толщиной l золя мастики различной концентрации. Процент прошедших лучей I_p приведен из опытных данных Теорелла.

Концентрация C , %	0,6	0,20	0,10	0,06	0,02	0,01
$l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5,0	20,0	20,0	30,0
I_p , %	2,7	63,9	65,8	37,1	70,1	77,8

10.18. Определите процент прохождения лучей света через коллоидный раствор гидроксида железа. Концентрация золя 0,4 % и толщина слоя 10^{-3} м³. Коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 8570$.

10.19. Определите процент прохождения лучей света через коллоидный раствор гидроксида железа. Концентрация золя 0,1 % и толщина слоя $2,5 \cdot 10^{-3}$ м³. Коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 8570$.

10.20. Определите процент прохождения лучей света через коллоидный раствор гидроксида железа. Концентрация золя 0,25 % и толщина слоя $3,5 \cdot 10^{-3}$ м³. Коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 8570$.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Баранова В. И. Расчеты и задачи по коллоидной химии : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, М. Н. Коженикова. М. : Высш. шк., 1989. 288 с

Бруницына Л. А. Домашнее задание по курсу «Поверхностные явления и дисперсные системы» / Л. А. Бруницына, В. Ф. Марков, Е. И. Степановских // Сб. заданий по курсу для студентов хим.-технолог. ф-та и ф-та строит. материаловедения. Екатеринбург : ГОУ ВПО «УГТУ–УПИ», 2006, 44 с.

Замышляева О. Г. Вопросы и задачи по курсу «Коллоидная химия» : электрон. учеб. пособие / О. Г. Замышляева. Нижний Новгород : Нижегород. гос. ун-т, 2010. 47 с.

Марков В. Ф. Основы коллоидной химии : учеб. пособие / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева. Екатеринбург : Изд-во УрФУ, 2011. 174 с.

Марков В. Ф. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, Т. А. Алексеева, Т. В. Виноградова, Л. А. Бруницына. Екатеринбург : УрФУ, 2010. 110 с.

Марков В. Ф. Сборник задач по курсу «Физико-химические основы развития и тушения пожаров» : учеб. пособие / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, Е. В. Гайнуллина, О. В. Беззапонная. Екатеринбург : Ури ГПС МЧС России, 2011. 171 с.

Михеева Е. В. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач : учеб. пособие для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЭФ, ИГНД и ИДО / Е. В. Михеева, Н. П. Пикула, С. Н. Карбаинова. Томск : Изд-во ТПУ, 2008. 116 с.

Мокрушин С. Г. Задачи по физико-химии коллоидно-дисперсных систем и поверхностных явлений / С. Г. Мокрушин. Выпуски 1–8. Свердловск : Изд-во УПИ им. С. М. Кирова, 1954–1978.

Назаров В. В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. В. Назаров, А. С. Гродский, А. Ф. Моргунов, Н. А. Шабанова, А. Ф. Кривощепов, А. Ю. Колосов. М. : Академкнига, 2007. 372 с.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии /Ю. Г. Фролов. М. : Химия, 1982. 463 с.

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	5
1.1. Определение размера частиц и удельной поверхности	5
1.2. Методы получения дисперсных систем	6
<i>Примеры решения задач</i>	9
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	11
2. ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ	16
2.1. Природа поверхностной энергии. Поверхностное натяжение	16
2.2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение	17
<i>Примеры решения задач</i>	20
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	23
3. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВОБОДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	28
3.1. Броуновское движение	28
3.2. Диффузия	30
3.3. Осмос	30
3.4. Седиментация	32
3.4.1. Диффузионно-седиментационное равновесие	33
3.4.2. Основы седиментационного анализа	36
3.4.3. Построение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам	38
<i>Примеры решения задач</i>	41
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	48
4. СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	58
4.1. Влияние дисперсности на реакционную способность	59
4.2. Влияние дисперсности на растворимость вещества	60
4.3. Влияние дисперсности на равновесие химической реакции ...	61
4.4. Влияние дисперсности на температуру фазовых переходов	61

4.5. Влияние дисперсности на переохлаждение при кристаллизации	62
4.6. Влияние дисперсности на механические свойства	63
<i>Примеры решения задач</i>	64
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	70
5. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	74
5.1. Характеристика поверхностно-активных веществ	74
5.2. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ	77
5.3. Методы определения критической концентрации мицеллообразования	80
<i>Примеры решения задач</i>	81
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	83
6. АДсорбция	87
6.1. Классификация адсорбционных процессов	88
6.2. Изотермы адсорбции	88
6.3. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса	89
6.4. Теории адсорбции	90
6.4.1. Уравнение Генри	90
6.4.2. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра	92
6.4.3. Адсорбционное уравнение Фрейндлиха	94
6.4.4. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ	96
6.5. Адсорбенты и их свойства	98
<i>Примеры решения задач</i>	100
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	106
7. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, АДГЕЗИЯ, СМАЧИВАНИЕ, РАСТЕКАНИЕ	116
7.1. Капиллярное поднятие. Формула Жюрена	116
7.2. Адгезия	118
7.3. Смачивание	121
7.3.1. Понятие краевого угла или угла смачивания	121
7.3.2. Связь работы адгезии с краевым углом	123
7.4. Растекание жидкости	124

<i>Примеры решения задач</i>	125
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	127
8. КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	131
8.1. Характеристика процесса коагуляции	132
8.2. Кинетика коагуляции	134
<i>Примеры решения задач</i>	138
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	141
9. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ	146
9.1. Понятие двойного электрического слоя и механизм его образования	146
9.2. Строение двойного электрического слоя	147
9.3. Понятие электрокинетического потенциала	150
9.4. Электрокинетические явления	151
<i>Примеры решения задач</i>	159
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	163
10. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ	168
<i>Примеры решения задач</i>	174
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	177
Список рекомендуемой литературы	183