

БАКАЛАВРИАТ И СПЕЦИАЛИТЕТ

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ И ЗАДАЧНИК



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ПРАКТИКУМ И ЗАДАЧНИК

Под редакцией профессора В. В. Назарова
и доцента А. С. Гродского

ДОПУЩЕНО

*ФУМО по укрупненной группе специальностей
и направлений подготовки «Химические технологии»
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по УГСН «Химические технологии»*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2019

ББК 24.6я73

К 60

К 60 Коллоидная химия. Практикум и задачник: Учебное пособие / Под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 436 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3430-5

Представлены лабораторные работы, контрольные вопросы и задачи по основным разделам коллоидной химии — поверхностные явления, кинетические и оптические свойства, методы дисперсионного анализа, электрические явления на поверхностях, образование и свойства лиофильных и лиофобных дисперсных систем, структурообразование и реологические свойства дисперсных систем.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН «Химические технологии».

ББК 24.6я73

Рецензенты:

В. Н. МАТВЕЕНКО — доктор химических наук, заслуженный профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;

В. В. ЩЕРБАКОВ — доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019

© Коллектив авторов, 2019

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Предисловие | 7 |
| Основные условные обозначения | 9 |
| 1. Поверхностные явления | 11 |
| Работа 1. Определение полной поверхностной энергии жидкостей..... | 25 |
| Работа 2. Исследование смачивания поверхности твердых тел и определение работы адгезии..... | 33 |
| Вариант 1. Определение краевого угла смачивания с использованием катетометра..... | 37 |
| Вариант 2. Определение краевого угла смачивания с использованием горизонтального микроскопа..... | 41 |
| Работа 3. Определение критического натяжения смачивания полимеров..... | 44 |
| Работа 4. Исследование влияния электрического потенциала на поверхностное натяжение..... | 47 |
| Работа 5. Исследование влияния строения молекул ПАВ на их поверхностную активность..... | 52 |
| Работа 6. Изучение адсорбции ПАВ из растворов на твердом адсорбенте..... | 56 |
| Работа 7. Исследование адсорбции неэлектролитов из бинарных растворов на твердых поверхностях..... | 59 |
| Работа 8. Определение удельной поверхности адсорбентов методом тепловой десорбции..... | 62 |
| Контрольные вопросы..... | 65 |
| Примеры решения задач..... | 69 |
| Задачи..... | 78 |
| 2. Кинетические и оптические свойства. | |
| Методы дисперсионного анализа | 113 |
| Работа 9. Дисперсионный анализ методом седиментации в гравитационном поле..... | 138 |
| Работа 10. Определение размеров частиц по седиментационно-диффузионному равновесию..... | 149 |
| Работа 11. Определение размеров частиц дисперсных систем турбидиметрическим методом..... | 152 |
| Вариант 1. Определение размеров частиц дисперсных систем, подчиняющихся уравнению Рэлея..... | 154 |
| Вариант 2. Определение размеров частиц дисперсных систем, не подчиняющихся уравнению Рэлея..... | 155 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Работа 12. Дисперсионный анализ микрогетерогенных систем методом оптической микроскопии..... | 156 |
| Вариант 1. Дисперсионный анализ эмульсий с использованием оптического микроскопа и микрометрической сетки..... | 161 |
| Вариант 2. Дисперсионный анализ суспензий с использованием оптического микроскопа с объект-микрометром..... | 164 |
| Контрольные вопросы..... | 167 |
| Примеры решения задач..... | 168 |
| Задачи..... | 174 |
| 3. Электрокинетические явления..... | 193 |
| Работа 13. Определение электрокинетического потенциала частиц методом макроэлектрофореза..... | 200 |
| Вариант 1. Исследование влияния концентрации индифферентного электролита на ζ -потенциал частиц полистирольного латекса..... | 203 |
| Вариант 2. Определение величины и знака ζ -потенциала частиц золя гидроксида железа..... | 205 |
| Работа 14. Определение электрокинетического потенциала частиц методом электроосмоса..... | 206 |
| Работа 15. Определение изоэлектрической точки золя гидроксида железа методом электрофореза..... | 210 |
| Работа 16. Перезарядка поверхности частиц при адсорбции ПАВ..... | 213 |
| Контрольные вопросы..... | 219 |
| Примеры решения задач..... | 219 |
| Задачи..... | 222 |
| 4. Образование и свойства лиофильных дисперсных систем.... | 236 |
| Работа 17. Исследование мицеллообразования в растворах поверхностно-активных веществ..... | 250 |
| Вариант 1. Определение ККМ в растворе ПАВ кондуктометрическим методом..... | 252 |
| Вариант 2. Определение ККМ по изменению поверхностного натяжения растворов ПАВ..... | 253 |
| Работа 18. Исследование солубилизирующей способности растворов ПАВ..... | 253 |
| Работа 19. Исследование влияния длины углеводородной цепи молекул ПАВ на термодинамические параметры адсорбции и мицеллообразования..... | 256 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Работа 20. Адсорбционное титрование латексов..... | 262 |
| Работа 21. Определение молярной массы полимеров и мицеллярной массы ПАВ нефелометрическим методом..... | 267 |
| Работа 22. Исследование растворов амфотерных полиэлектролитов..... | 273 |
| Вариант 1. Определение изоэлектрической точки полиамфолита по зависимости относительной вязкости его раствора от pH среды..... | 275 |
| Вариант 2. Определение изоэлектрической точки полиамфолита по зависимости мутности его раствора от pH среды..... | 276 |
| Контрольные вопросы..... | 277 |
| Примеры решения задач..... | 278 |
| Задачи..... | 285 |
| 5. Получение, устойчивость и свойства лиофобных дисперсных систем..... | 300 |
| Работа 23. Синтез гидрозоля гидроксида железа, изучение его коагуляции и стабилизации..... | 311 |
| Работа 24. Исследование кинетики коагуляции латексов..... | 317 |
| Работа 25. Получение эмульсий и изучение их свойств..... | 322 |
| Вариант 1. Получение эмульсии м/в и определение ее стабильности..... | 325 |
| Вариант 2. Получение эмульсии обратного типа..... | 326 |
| Работа 26. Получение пен и изучение их устойчивости..... | 327 |
| Контрольные вопросы..... | 332 |
| Примеры решения задач..... | 334 |
| Задачи..... | 337 |
| 6. Структурообразование и реологические свойства дисперс- ных систем..... | 346 |
| Работа 27. Определение вязкости структурированной системы с помощью капиллярного вискозиметра..... | 361 |
| Работа 28. Исследование реологических свойств высококонцентрированных суспензий с помощью ротационного вискозиметра..... | 364 |
| Работа 29. Изучение влияния концентрации растворов полимеров на их вязкость с помощью реовискозиметра..... | 368 |
| Работа 30. Реологические свойства адсорбционных полимерных пленок..... | 374 |
| Контрольные вопросы..... | 382 |
| Примеры решения задач..... | 384 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| Задачи..... | 393 |
| Глоссарий | 405 |
| Приложения | 423 |
| Рекомендуемая литература | 433 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

При подготовке пособия к настоящему изданию пересмотрен и изменен перечень лабораторных работ, полностью переработаны задачи, добавлен глоссарий, изменен состав приложения, в текст внесены необходимые исправления.

Учебное пособие охватывает основные разделы коллоидной химии, являющейся наукой о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Пособие состоит из шести глав, каждая из которых содержит изложение теоретических основ соответствующего раздела коллоидной химии, описание лабораторных работ и контрольные вопросы для самопроверки. Кроме этого, в каждой главе приведены примеры решения типовых задач и сами задачи.

Первая глава объединяет лабораторные работы и задачи, касающиеся в основном термодинамики поверхностных явлений (адгезия, смачивание, адсорбция и др.).

Во второй главе кратко описаны кинетические и оптические свойства дисперсных систем, а также методы дисперсионного анализа, базирующиеся на этих свойствах. Соответственно здесь представлены лабораторные работы, направленные на определение размеров частиц различных дисперсных систем.

Третья глава целиком посвящена электрическим явлениям на поверхностях и содержит лабораторные работы, целью которых является ознакомление с такими явлениями, как электрофорез, электроосмос, перезарядка поверхности.

Образование и свойства лиофильных дисперсных систем рассматриваются в четвертой главе. Лабораторные работы и задачи, приведенные в этой главе, касаются в основном свойств растворов коллоидных ПАВ и полимеров как типичных представителей лиофильных систем.

В пятой главе представлены лабораторные работы и задачи, направленные на ознакомление с методами получения и основными свойствами лиофобных дисперсных систем, такими как золи, эмульсии и пены.

Заключительная, шестая глава знакомит с закономерностями структурообразования и основными типами структур, возникающих в дисперсных системах, а также с методами исследования и реологическими свойствами структурированных дисперсных систем.

Пособие подготовлено преподавателями кафедры коллоидной химии на основе многолетнего опыта преподавания этой дисциплины в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Теоретические введения к главам I–III написаны проф. В.В. Назаровым, к главам IV, V – проф. В.В. Назаро-

вым и доц. А.С. Гродским, к главе VI – проф. В.В. Назаровым, доц. А.Ф. Кривошеповым и доц. А.С. Гродским. Лабораторные работы написаны проф. В.В. Назаровым (1, 4, 8–14, 15, 19, 24–27, 30), проф. Н.А. Шабановой (7, 17, 18, 24, 25), доц. А.С. Гродским (1–3, 5, 6, 9, 11, 13, 14, 19–23, 29), доц. Гавриловой (2, 12) и доц. А.Ф. Кривошеповым (13, 14, 16, 28). Контрольные вопросы составлены проф. В.В. Назаровым и доц. А.С. Гродским. В подготовке задач к изданию принимали участие все авторы пособия. Глоссарий составлен доц. К.И. Киенской, проф. В.В. Назаровым, доц. А.С. Гродским и доц. Н.Н. Гавриловой.

Авторы глубоко признательны рецензентам проф. В.В. Щербакову и проф. В.Н. Матвеевко за внимательный просмотр рукописи и ценные замечания, сделанные ими.

Все критические замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с благодарностью.

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A – абсолютная адсорбция; константа Гамакера.
 A_{∞} – емкость мономолекулярного адсорбционного слоя.
 a – определяющий размер элемента дисперсной фазы; активность.
 B – коэффициент трения.
 C – константа уравнения БЭТ.
 c – концентрация.
 D – дисперсность; оптическая плотность; коэффициент диффузии.
 d – диаметр.
 E – напряженность электрического поля; потенциальный барьер; модуль упругости (эластичности).
 F – сила; постоянная Фарадея.
 f – коэффициент растекания.
 G – энергия Гиббса.
 g – поверхностная активность; ускорение свободного падения.
 H – энтальпия; кривизна поверхности; постоянная в уравнении Дебая.
 h – расстояние (высота).
 I – сила тока; ионная сила; интенсивность света.
 K – константа уравнения Ленгмюра.
 k – константа скорости коагуляции.
 k_B – постоянная Больцмана.
 M – молярная масса.
 m – масса; число ассоциации.
 N_A – число Авогадро.
 n – показатель преломления; число атомов углерода в алкильной цепи.
 P – механическое напряжение.
 p – давление насыщенных паров над плоской поверхностью жидкости.
 Q – доля частиц (в процентах).
 q – теплота; поверхностный заряд.
 R – универсальная газовая постоянная; сопротивление.
 r – радиус.
 S – энтропия.
 s – площадь поверхности.
 $s_{y\partial}$ – удельная поверхность.
 T, t – температура.
 U – разность потенциалов; энергия.
 u – линейная скорость.
 V, v – объем; объемная скорость.
 V_M – молярный объем.

W – работа.

x – расстояние; мольная доля компонента.

z – заряд иона.

α – степень набухания полимера; коэффициент формы частиц.

β – коэффициент аффинности; степень связывания противоионов в мицелле.

Γ – избыточная (гиббсовская) адсорбция.

γ – степень пересыщения; относительная деформация.

$\dot{\gamma}$ – скорость деформации.

$\bar{\Delta}$ – среднее смещение (сдвиг) по выбранному направлению.

δ – толщина поверхностного (адсорбционного) слоя.

ε – относительная диэлектрическая проницаемость.

ε_0 – электрическая постоянная.

ζ – электрокинетический (дзета) потенциал.

η – вязкость.

θ – краевой угол; время половинной коагуляции.

κ – величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя; удельная электропроводность.

λ – длина волны; толщина диффузной части двойного электрического слоя; эквивалентная электропроводность.

μ – химический потенциал.

ν – число частиц в единице объема.

π – поверхностное давление; осмотическое давление.

ρ – плотность.

σ – поверхностное натяжение.

τ – время; мутность.

φ – потенциал; объемная доля.

1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Объекты, изучаемые коллоидной химией (наукой о поверхностных явлениях и дисперсных системах), характеризуются двумя основными признаками – гетерогенностью и дисперсностью. Это означает, что к числу таких объектов относятся многофазные системы, называемые дисперсными, одна из фаз которых (дисперсная фаза) находится в раздробленном (диспергированном) состоянии и распределена в другой, сплошной фазе (дисперсионной среде). Наличие межфазных поверхностей, а значит, и поверхностных слоев обуславливает еще одну важную особенность дисперсных систем – все они обладают поверхностной энергией.

При постоянстве температуры и давления поверхностная энергия жидкости представляет собой свободную энергию Гиббса G^s межфазной поверхности, которая определяется поверхностным натяжением σ и величиной площади межфазной поверхности s :

$$G^s = \sigma s. \quad (1.1)$$

В этом соотношении находят свое отражение оба признака объектов коллоидной химии, поскольку поверхностное натяжение определяется природой взаимодействующих фаз гетерогенной системы, а площадь межфазной поверхности зависит от размеров (дисперсности) и формы элементов дисперсной фазы.

Степень раздробленности дисперсной фазы (дисперсность) может характеризоваться количественно несколькими параметрами. Одним из них является удельная поверхность:

$$s_{y0} = \frac{s}{V} = \frac{k}{d} = kD, \quad (1.2)$$

где V – объем дисперсной фазы; k – коэффициент формы элементов дисперсной фазы (например, частиц); d – определяющий (минимальный) размер элементов дисперсной фазы; D – дисперсность.

Параметр D , называемый дисперсностью, является величиной, обратной определяющему размеру, и может использоваться в качестве самостоятельной характеристики степени раздробленности дисперсной фазы. Если форма и размер элементов дисперсной фазы известны, то величина удельной поверхности может быть определена без использования специальных методов. Например, в том случае, когда элементами дисперсной фазы являются сферические частицы, имеющие диаметр d , расчет $s_{y\phi}$ может быть проведен по следующему соотношению:

$$s_{y\phi} = \frac{\pi d^2}{(1/6)\pi d^3} = \frac{6}{d} = 6D. \quad (1.3)$$

Еще одним параметром, характеризующим дисперсность, является кривизна поверхности, которая может быть положительной или отрицательной. Кривизна H определяется эквивалентными соотношениями (1.4) и (1.5):

$$H = \frac{1}{2} \frac{ds}{dV}, \quad (1.4)$$

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1.5)$$

где ds/dV – производная поверхности по объему элемента дисперсной фазы; r_1 и r_2 – радиусы окружностей, получаемых при пересечении поверхности элемента дисперсной фазы двумя взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через нормаль к ней в данной точке.

Из сопоставления формул (1.3) – (1.5) следует, что для частиц правильной формы все рассмотренные параметры являются взаимосвязанными. Например, в случае сферических частиц, для которых $r_1 = r_2$, имеем:

$$H = \frac{1}{2} \frac{2}{r} = \frac{1}{r} = \frac{2}{d} = 2D; \quad \frac{ds}{dV} = \frac{2}{r} = \frac{4}{d} = 4D. \quad (1.6)$$

Из приведенных выше соотношений следует, что в высокодисперсных системах поверхностная энергия может достигать больших значений. При этом G^s зависит не только от дисперсности, но и от величины поверхностного натяжения.

С термодинамической точки зрения поверхностное натяжение определяется частной производной от любого термодинамического потенциала по величине площади межфазной поверхности при постоян-

стве других параметров. В частности, используя энергию Гиббса системы, можно записать

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{p, T, n_i}, \quad (1.7)$$

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

При p и $T = \text{const}$ поверхностное натяжение чистой изотропной жидкости на границе с газовой фазой является величиной постоянной и тогда оно представляет собой свободную энергию единицы площади поверхности $\sigma = \Delta G / \Delta s = G_s$ (здесь и далее нижний индекс s указывает на отнесение параметра к единице площади поверхности). Исходя из этих соображений, можно также заключить, что поверхностное натяжение определяется работой по созданию единицы площади поверхности и зависит от интенсивности межмолекулярных взаимодействий в рассматриваемой жидкости. При контакте двух конденсированных фаз поверхностное натяжение, называемое в этом случае межфазным, зависит не только от межмолекулярных взаимодействий внутри контактирующих фаз, но и от межмолекулярных взаимодействий на границе контакта этих фаз.

Взаимосвязь поверхностного натяжения с полной поверхностной энергией (внутренней энергией единицы поверхностного слоя) U_s выражается уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

или

$$U_s = \sigma + q_s, \quad (1.9)$$

где T – температура; q_s – теплота образования единицы площади поверхности.

Поверхностная энергия G^s является частью свободной энергии системы в целом. Как это следует из соотношения (1.1), в самопроизвольных процессах эта энергия может быть снижена либо за счет уменьшения площади поверхности и изменения ее формы (кривизны), либо за счет снижения поверхностного натяжения. Первое характерно для таких явлений, как коагуляция, коалесценция и др., а второе наблюдается в ряде поверхностных явлений (физическая адсорбция, адгезия, смачивание, образование двойного электрического слоя и др.).

Изменение кривизны поверхности, обусловленное стремлением системы к минимуму поверхностной энергии, ведет не только к изменению величины поверхности, но и к появлению избыточного давления

внутри фаз. Взаимосвязь между избыточным внутренним давлением тела Δp и кривизной его поверхности выражается уравнением Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \frac{ds}{dV} \quad (1.10)$$

или для сферической поверхности радиусом r :

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (1.11)$$

Как следует из уравнения Лапласа, в зависимости от знака кривизны давление внутри тела с искривленной поверхностью может быть либо выше давления внутри того же тела с плоской поверхностью (при положительной кривизне), либо ниже (при отрицательной кривизне). Появление избыточного давления внутри тел с искривленной поверхностью объясняет такие явления, как подъем или опускание жидкости в капиллярах, в зазорах между плоскими пластинами, и другие капиллярные явления. В связи с этим величину Δp часто называют капиллярным давлением.

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

$$\Delta G = \sigma V_m \frac{ds}{dV}, \quad (1.12)$$

что ведет к изменению давления насыщенных паров над поверхностью этого тела, выражаемого уравнением Кельвина (Томсона):

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{\sigma V_m}{RT} \frac{ds}{dV}, \quad (1.13)$$

где p и p_s – давление насыщенного пара над поверхностью, имеющей кривизну, и над плоской поверхностью соответственно; V_m – молярный объем вещества в конденсированном состоянии; R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (1.13), записанное для сферической поверхности радиусом r с отрицательной кривизной, называется уравнением капиллярной конденсации:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_m}{RT r}. \quad (1.14)$$

В соответствии с последним уравнением конденсация пара в капилляре с вогнутым мениском жидкости происходит при давлении более низком, чем конденсация на плоской поверхности той же жидкости.

Форма мениска жидкости в капилляре (выпуклая или вогнутая) является результатом проявления поверхностного явления, называемого

смачиванием. Смачивание характеризуют краевым углом (или углом смачивания) θ . Равновесная величина краевого угла определяется взаимодействием трех фаз разной природы (например, твердая – жидкая – газообразная) и может быть выражена через поверхностные натяжения уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{32}}{\sigma_{21}}, \quad (1.15)$$

где σ_{31} и σ_{32} – поверхностные натяжения твердого тела на границе с газом и жидкостью соответственно; σ_{21} – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом.

Как уже отмечалось, величина поверхностного натяжения на границе двух конденсированных фаз (межфазное натяжение σ_{32}) определяется межмолекулярным взаимодействием этих фаз, то есть адгезией. Адгезию характеризуют работой адгезии W_a , и она тоже может быть выражена через поверхностные натяжения взаимодействующих фаз и межфазное натяжение (уравнение Дюпре):

$$W_a = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{32}. \quad (1.16)$$

Из уравнения Дюпре следует, что чем выше работа адгезии между жидкостью и твердым телом, тем меньше будет межфазное натяжение

Если уравнения (1.15) и (1.16) записаны для одних и тех же взаимодействующих фаз, то их можно объединить, выразив разность ($\sigma_{31} - \sigma_{32}$) из уравнения Юнга и подставив ее в уравнение Дюпре. Получаемое таким образом новое уравнение носит название уравнения Дюпре – Юнга. Оно позволяет рассчитать работу адгезии между твердой и жидкой фазами, если известны краевой угол и поверхностное натяжение жидкости:

$$W_a = \sigma_{21} (1 + \cos \theta). \quad (1.17)$$

Ранее отмечалось, что поверхностное натяжение может уменьшаться и при таком поверхностном явлении, как физическая адсорбция, которую как явление можно охарактеризовать как перераспределение компонентов между объемной фазой (газ или жидкость) и поверхностным слоем. При этом в качестве адсорбента выступает та фаза, которая формирует поверхность, то есть адсорбентом является либо твердое тело (в системах «твердое – газ», «твердое – жидкость»), либо жидкость (в системах «жидкость – газ», «жидкость – жидкость»).

Количественно величину адсорбции данного компонента характеризуют числом молей этого компонента, находящихся в поверхностном

слое адсорбционной системы, отнесенным либо к единице площади поверхности адсорбента, либо к единице его массы:

$$A = \frac{V_s c_s}{s} = h c_s, \quad (1.18)$$

где A – величина адсорбции, выраженная в данном случае в моль/м²; V_s и h – объем и толщина поверхностного слоя; c_s – равновесная концентрация компонента (адсорбата) в объеме поверхностного слоя.

Величину A , называемую абсолютной адсорбцией, на практике определить довольно сложно из-за того, что значения V_s и c_s , как правило, не известны. В связи с этим чаще используется гиббсовская или избыточная адсорбция Γ , величину которой можно выразить через характеристики поверхностного слоя и объемной фазы:

$$\Gamma = \frac{V_s (c_s - c)}{s} = \frac{V_s c_s - V_s c}{s} = A - h c, \quad (1.19)$$

где c – равновесная концентрация адсорбата в объемной фазе, за пределами поверхностного слоя.

В соответствии с уравнением (1.19) гиббсовскую (избыточную) адсорбцию можно определить как избыток числа молей компонента в объеме поверхностного слоя по сравнению с числом молей этого компонента в равном объеме объемной фазы, отнесенный к единице площади поверхности (или к единице массы адсорбента). Из этого уравнения также следует, что избыточная адсорбция Γ приближается по абсолютной величине к A только тогда, когда концентрация адсорбата в поверхностном слое c_s значительно больше, чем его концентрация в объемной фазе c . Но это соотношение непригодно для расчета величины избыточной адсорбции, а лишь иллюстрирует ее физический смысл. Можно показать, что, используя этот подход, величину адсорбции Γ можно рассчитать, и не зная характеристик поверхностного слоя:

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c)}{s}, \quad (1.20)$$

где V – объем фазы (например, раствора), включающий поверхностный слой; c_0 – начальная концентрация адсорбата в объеме фазы (до адсорбции).

При адсорбции из растворов, образованных неограниченно смешиваемыми компонентами, концентрации выражают в мольных долях и тогда для избыточной адсорбции i -го компонента Γ_i можно записать

$$\Gamma_i = \frac{n(x_{0i} - x_i)}{s} = \frac{n_s(x_{si} - x_i)}{s}, \quad (1.21)$$

где n и n_s – суммарное число молей компонентов в адсорбционной системе и в поверхностном слое, соответственно; x_{0i} и x_i – начальная и равновесная концентрации соответственно, i -го компонента в объемной фазе; x_{si} – концентрация i -го компонента в поверхностном слое.

Если воспользоваться соотношением (1.21) для случая адсорбции из бинарного раствора и выразить все входящие в него концентрации через числа молей компонентов, то можно получить взаимосвязь между абсолютной и избыточной адсорбциями в следующей форме:

$$\Gamma_2 = A_2 x_1 - A_1 x_2. \quad (1.22)$$

Кроме того, анализ уравнений (1.19) и (1.21) показывает, что при $c \ll c_s$ (или при $x_i \ll x_{si}$) величины гиббсовской и абсолютной адсорбции становятся практически неразличимыми, то есть $\Gamma_i \approx A_i$. Это наблюдается при адсорбции газов, паров и поверхностно-активных веществ (см. ниже).

Взаимосвязь между адсорбцией компонентов и поверхностным натяжением в общем виде выражается фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.23)$$

где μ_i – химические потенциалы компонентов.

Для разбавленного раствора адсорбата уравнение (1.23) может быть трансформировано таким образом, что оно становится пригодным для расчета избыточной адсорбции, если известна изотерма поверхностного натяжения $\sigma = f_T(c)$:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (1.24)$$

Последнее соотношение называется частным выражением уравнения Гиббса и из него следует, что при $\Gamma > 0$, то есть если адсорбат переходит из объемной фазы в поверхностный слой, то производная $d\sigma/dc$ отрицательна и это означает, что адсорбция вызывает снижение поверхностного натяжения.

Производная $d\sigma/dc$, найденная при $c \rightarrow 0$ и взятая с обратным знаком, характеризует способность данного вещества снижать поверхностное натяжение раствора и называется поверхностной активностью g :

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (1.25)$$

По знаку величины g все вещества делят на поверхностно-активные (ПАВ), для которых $g > 0$, $\Gamma > 0$, $d\sigma/dc < 0$, и поверхностно-

инактивные ($g < 0$, $\Gamma < 0$, $d\sigma/dc > 0$). Таким образом, в самом общем случае к числу ПАВ относятся вещества, адсорбция которых сопровождается снижением поверхностного натяжения.

Особенно высокой поверхностной активностью обладают вещества, молекулы которых имеют дифильное строение. Термин «дифильное строение» означает наличие в молекуле двух частей разной полярности. Неполярная (гидрофобная) часть обычно представлена углеводородным радикалом того или иного строения, а в качестве полярной (гидрофильной) части используются различные полярные группы, такие как $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{Na}$, $-\text{NH}_3\text{OH}$ и др. Схематически молекулы ПАВ такого строения обозначают чертой с кружком —○. При этом черта (а иногда зигзагообразная линия) означает углеводородный радикал, а кружок – полярную группу.

Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбата в объеме раствора ($A = f(c)$ или $\Gamma = f(c)$ при адсорбции из растворов) или равновесного давления ($A = f(p)$ или $\Gamma = f(p)$ в случае адсорбции газов и паров), измеренная при постоянной температуре, называется изотермой адсорбции. Эта зависимость является основной в исследованиях адсорбции, она же необходима и для практических расчетов адсорбционной аппаратуры. В связи с этим одной из основных задач любой теории адсорбции является получение уравнения, которое описывало бы изотерму адсорбции.

Помимо термодинамического уравнения Гиббса (1.24), для описания изотерм адсорбции предложены и другие уравнения, вывод которых базируется на тех или иных модельных представлениях. В частности, для мономолекулярной локализованной адсорбции на энергетически однородной поверхности используется уравнение изотермы Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (1.26)$$

где A_{∞} – предельная величина адсорбции при формировании мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента (емкость монослоя); K – константа адсорбционного равновесия.

Типичная изотерма мономолекулярной адсорбции приведена на рис. 1.1 (кривая 1).

Уравнение Ленгмюра может быть выведено различными способами, но при обязательном соблюдении следующих исходных положений (ограничений):

- все адсорбционные центры энергетически эквивалентны (энергетически однородная поверхность адсорбента);

- на каждом адсорбционном центре адсорбируется только одна молекула адсорбата (мономолекулярная адсорбция);
- адсорбированные молекулы не перемещаются по поверхности адсорбента (локализованная адсорбция);
- адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой (отсутствие латеральных взаимодействий).

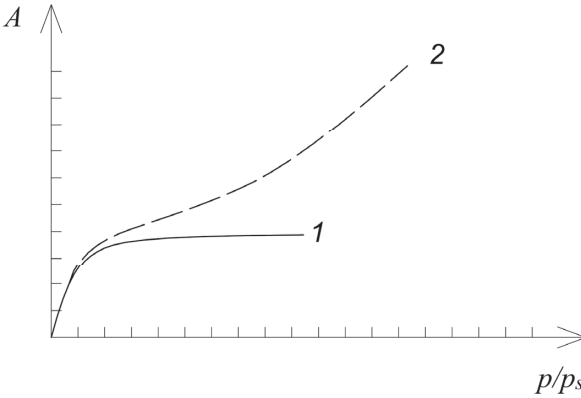


Рис. 1.1. Изотермы мономолекулярной (1) и полимолекулярной (2) адсорбции

При адсорбции из разбавленных растворов или при низком давлении паров адсорбата, то есть когда $Kc \ll 1$ или $Kp \ll 1$, уравнение Ленгмюра трансформируется в уравнение Генри:

$$A = A_{\infty} Kc = K_{\Gamma} c \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} Kp = K_{\Gamma} p, \quad (1.27)$$

которое может быть получено и независимо при соблюдении тех же условий.

В свою очередь, уравнение Ленгмюра является частным случаем другого, более общего уравнения, которое было предложено Брунауэром, Эмметом и Теллером для полимолекулярной адсорбции паров и получило название уравнения БЭТ (по первым буквам фамилий авторов):

$$A = \frac{A_{\infty} C (p / p_s)}{(1 - p / p_s) [1 + (C - 1) p / p_s]}, \quad (1.28)$$

где C — константа уравнения БЭТ; p_s — давление насыщенного пара над чистым жидким адсорбатом (в отсутствие адсорбента).

Необходимо отметить, что теория БЭТ базируется на тех же исходных положениях, что и модель Ленгмюра, за исключением одного. Вместо положения о мономолекулярной адсорбции вводится другое — каждая адсорбированная молекула, в свою очередь, выступает в качестве центра адсорбции, что и ведет к формированию полимолекулярно-

го слоя адсорбата на поверхности адсорбента (см. изотерму адсорбции на рис. 1.1, кривая 2).

При получении уравнения БЭТ в форме (1.28) вводятся и два новых положения, в соответствии с которыми число слоев адсорбата принимается равным бесконечности, а энергия межмолекулярного взаимодействия каждого последующего слоя адсорбата с предыдущим считается одинаковой и равной таковой в чистом жидком адсорбате. При этом взаимодействие первого слоя адсорбата с поверхностью адсорбента характеризуется той же константой K , что и в уравнении Ленгмюра. Отсюда вытекает взаимосвязь констант C и K этих двух уравнений:

$$C = K/K_L = Kp_s, \quad (1.29)$$

где $K_L = 1/p_s$ – константа конденсации, характеризующая равновесие между жидкостью и паром чистого адсорбата.

Константы уравнений Ленгмюра и БЭТ могут быть найдены из экспериментальных изотерм адсорбции. Это позволяет рассчитать некоторые характеристики адсорбционных систем. В частности, по константе A_∞ , представляющей собой емкость мономолекулярного слоя, рассчитывают такую важнейшую характеристику адсорбента как удельная поверхность:

$$s_{y0} = A_\infty N_A s_0, \quad (1.30)$$

где N_A – число Авогадро; s_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое.

Если константы адсорбционного равновесия K известны для разных температур, это позволяет рассчитать стандартные свободную энергию ΔG^0 , энтальпию ΔH^0 и энтропию ΔS^0 адсорбции, используя уравнения изотермы и изобары Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}. \quad (1.31)$$

В общем случае для расчета энтальпии адсорбции ΔH используют изостеру адсорбции, которая представляет собой зависимость равновесного давления паров адсорбата от температуры при постоянной величине адсорбции. Изостера адсорбции $p = f_A(T)$ может быть получена из семейства изотерм адсорбции, а для расчета энтальпии адсорбции может быть использовано соотношение

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} + \text{const}. \quad (1.32)$$

При адсорбции газов и паров на пористых адсорбентах с переходными порами (мезопоры), размеры которых составляют 2÷200 нм, ад-

сорбция осложняется капиллярной конденсацией, если жидкий адсорбат смачивает стенки пор. В этом случае, как правило, изотермы адсорбции и десорбции не совпадают (капиллярно-конденсационный гистерезис, рис. 1.2).

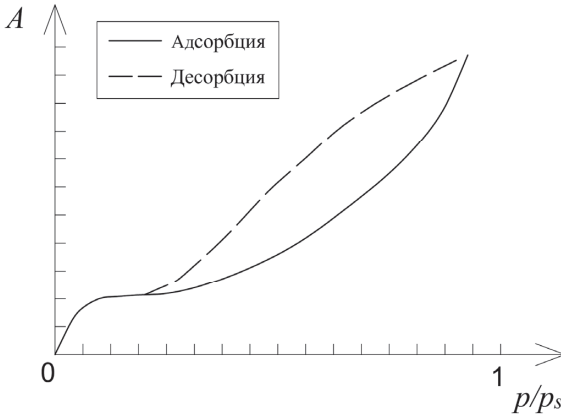


Рис. 1.2. Капиллярно-конденсационный гистерезис

Для описания адсорбции в мезопорах используется уравнение капиллярной конденсации Кельвина (1.14), которое позволяет рассчитать размеры пор и построить кривые распределения объема пор по размерам.

Если адсорбент содержит микропоры, то размеры пор и молекул адсорбата становятся соизмеримыми и тогда используется теория объемного заполнения микропор. Уравнение изотермы адсорбции, даваемое этой теорией, в общем виде может быть записано следующим образом:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{\beta^n E_0^n} [\ln(p_s / p)]^n, \quad (1.33)$$

где A_0 – величина адсорбции при полном заполнении микропор адсорбента (максимальная адсорбция); β – коэффициент аффинности, характеризующий природу адсорбата; E_0 – характеристическая энергия адсорбции стандартного адсорбата; n – показатель степени, выражаемый целыми числами от 1 до 6.

Одной из особенностей адсорбции в микропорах является то, что полное заполнение микропор (максимальная адсорбция A_0) достигается уже при низких равновесных давлениях адсорбата (рис. 1.3).

Величина адсорбции связана с объемом пор адсорбента через молярный объем $V = AV_m$ и $V_0 = A_0 V_m$, что позволяет рассчитать объем микропор адсорбента V_0 по величине A_0 . Величина A_0 является констан-

той уравнения (1.33) и может быть найдена из изотермы адсорбции, аналогично константам уравнений Ленгмюра и БЭТ.

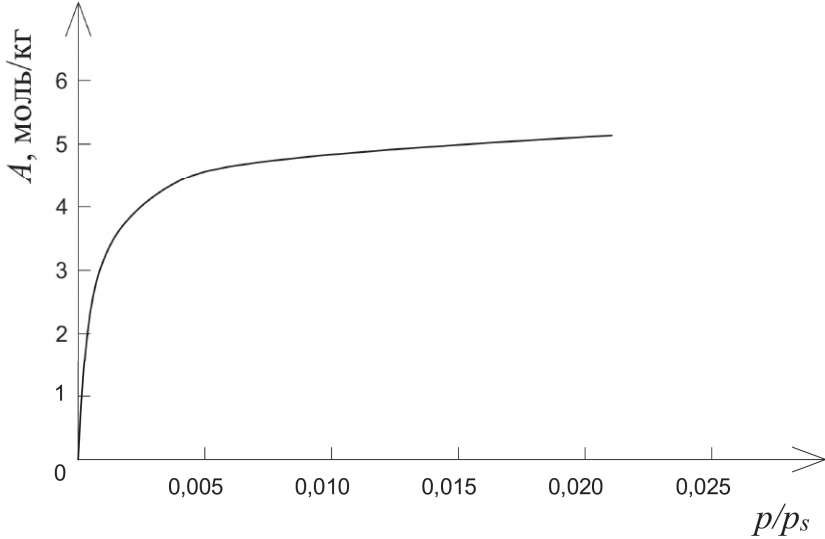


Рис. 1.3. Изотерма адсорбции бензола на микропористом активном угле

Как следовало из уравнения (1.19), $\Gamma \approx A$ при $c_s > c$. Это условие соблюдается не только при адсорбции газов и паров, но и при адсорбции ПАВ, обладающих высокой адсорбционной способностью, например на границе раздела «раствор ПАВ – газовая фаза». В этом случае уравнения Гиббса (1.24) и Генри (1.27) могут быть решены совместно, что позволяет получить уравнение изотермы поверхностного натяжения для области низких концентраций ПАВ в растворе:

$$\sigma = \sigma_0 - RTK_f c, \quad (1.34)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя.

Последнее соотношение легко трансформируется в уравнение состояния идеального двумерного газа:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{K_f c} = RT \quad \text{или} \quad \pi s = RT, \quad (1.35)$$

где $\pi = \sigma_0 - \sigma$ – поверхностное давление адсорбционной пленки; s – площадь поверхности, занимаемая одним молекул адсорбированных молекул.

Совместное решение уравнений Гиббса (1.24) и Ленгмюра (1.26) позволяет получить уравнение изотермы поверхностного натяжения

для более широкого интервала концентраций ПАВ в растворе (уравнение Шишковского):

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + Kc), \quad (1.36)$$

которому соответствует уравнение состояния двумерного газа с одной константой:

$$\pi(s_m - \beta) = RT, \quad (1.37)$$

где $\beta = 1/A_{\infty}$ – площадь поверхности, занимаемая 1 молекул ПАВ в насыщенном мономолекулярном адсорбционном слое.

При адсорбции ионов на межфазной поверхности может сформироваться двойной электрический слой (ДЭС), и это также ведет к изменению поверхностного натяжения. Взаимосвязь между поверхностным натяжением и электрическими характеристиками поверхностного слоя выражается термодинамическими уравнениями Липпмана:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s, \quad (1.38)$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = -C, \quad (1.39)$$

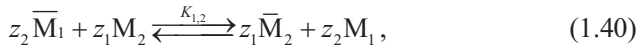
где φ – электрический потенциал поверхности; q_s – поверхностная плотность заряда; C – электрическая емкость двойного электрического слоя на поверхности.

Из первого уравнения Липпмана (1.38) следует, что формирование ДЭС ведет к снижению поверхностного натяжения, поскольку производная $d\sigma/d\varphi$ отрицательна при любом знаке заряда поверхности. Уравнения Липпмана позволяют рассчитать поверхностную плотность заряда и емкость ДЭС, если известна зависимость поверхностного натяжения от электрического потенциала $\sigma = f(\varphi)$. Эта зависимость, представленная графически, называется электрокапиллярной кривой.

Большую роль в дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой играет ионообменная адсорбция. Этот вид адсорбции также широко используется для извлечения и разделения ионов разной природы. Адсорбент (ионит) в этом случае представляет собой, как правило, сшитый набухающий полимер, макромолекулы которого содержат функциональные группы, способные к диссоциации. Если при диссоциации функциональных групп адсорбента образуются подвижные катионы, которые могут быть обменены на катионы из раствора, то такой адсорбент является катионитом. Адсорбент, способный обменивать анионы из состава функциональных групп на анионы раствора, называется анионитом. Таким образом, катиониты и аниониты содержат в сво-

ем составе диссоциирующие функциональные кислотные и основные группы соответственно. Адсорбент, содержащий функциональные группы обоих типов, называется амфолитом.

Важнейшей характеристикой любого ионита является его обменная емкость, количественно характеризующая способность ионита адсорбировать ионы из раствора. Обменная емкость – количество ионов в эквивалентах, поглощенных единицей массы или единицей объема набухшего ионита. Элементарный акт ионообменной адсорбции (например, обмен между ионами M_1 и M_2) может быть представлен в общем виде в форме следующего уравнения:



где M_1 и M_2 – ионы в растворе; \bar{M}_1 и \bar{M}_2 – ионы в составе функциональных групп ионита; z_1 и z_2 – заряды ионов.

Равновесие в адсорбционной системе характеризуют константой ионообменного равновесия $K_{1,2}$:

$$K_{1,2} = \frac{\bar{c}_2^{z_1} c_1^{z_2}}{\bar{c}_1^{z_2} c_2^{z_1}}, \quad (1.41)$$

где c_1 и c_2 – концентрации ионов в растворе; \bar{c}_1 и \bar{c}_2 – концентрации ионов в ионите.

Для расчета термодинамической константы ионного обмена в уравнении (1.41) следует использовать активности соответствующих ионов вместо их концентраций.

При расчете констант ионного обмена для многозарядных ионов удобнее использовать уравнение Никольского, которое получают возведением в степень $1/(z_1 z_2)$ левой и правой частей уравнения (1.41):

$$K' = \frac{\bar{c}_2^{1/z_2} c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2} \bar{c}_1^{1/z_1}}. \quad (1.42)$$

Константы $K_{1,2}$ и K' характеризуют способность ионита избирательно адсорбировать тот или иной ион, а их величины определяют саму возможность хроматографического разделения смеси ионов.

В общем случае хроматографическое разделение происходит при движении подвижной фазы (раствор, газовая смесь) относительно другой неподвижной фазы (твердый адсорбент или инертный носитель, пропитанный жидкостью) вследствие различного взаимодействия разделяемых веществ с этими фазами.

В зависимости от агрегатного состояния контактирующих фаз различают четыре вида хроматографии: газoadсорбционную, газожидкост-

ную, жидкостно-адсорбционную, жидкостно-жидкостную. По аппаратурному оформлению процесса хроматографию делят на колоночную и тонкослойную. В зависимости от способа организации разделения различают три метода проведения хроматографии: фронтальный, вытеснительный и элюентный (проявительный). При первом методе разделяемую смесь непрерывно подают через хроматографическую колонну. В вытеснительном и проявительном методах после подачи разделяемой смеси в колонну вводят соответственно или вытеснитель, который сорбируется лучше разделяемых веществ, или чистый растворитель, слабо взаимодействующий с неподвижной фазой (адсорбентом).

Работа 1. Определение полной поверхностной энергии жидкостей

Цель работы:

измерение поверхностного (межфазного) натяжения; определение зависимости поверхностного натяжения чистых жидкостей от температуры; расчет полной поверхностной энергии и ее составляющих.

В соответствии с уравнениями (1.8) и (1.9) полная поверхностная энергия U_s содержит две составляющие q_s и σ . С повышением температуры поверхностное натяжение σ уменьшается, а теплота образования единицы поверхности q_s 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. При линейной зависимости поверхностного натяжения от температуры, что обычно наблюдается для большинства жидкостей, поверхностное натяжение уменьшается на величину $T(d\sigma/dT)$, тогда как теплота образования единицы поверхности q_s увеличивается. Таким образом, полная поверхностная энергия для таких систем является температурным инвариантом.

Для определения полной поверхностной энергии необходимо знать поверхностное натяжение и его температурный коэффициент.

Наиболее доступными для экспериментального измерения поверхностного натяжения являются системы «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость». Существующие методы дают возможность измерять σ при неподвижной межфазной поверхности (статические) и при движущейся поверхности раздела (динамические). Недостатком динамических методов является сложность их аппаратурного оформления. Кроме того, для надежного измерения поверхностного натяжения растворов, в частности

растворов ПАВ, необходимо их выдерживать определенное время для установления равновесия в поверхностном слое.

На практике наиболее часто используют статические или полустатические методы, позволяющие измерять равновесные значения поверхностного натяжения жидкостей. К статическим относятся методы капиллярного поднятия жидкости и висячей (лежащей) капли. Полустатическими являются методы максимального давления в капле (пузырьке), отрыва кольца или пластины и сталагмометрический метод.

Метод капиллярного поднятия. В основе метода лежит зависимость высоты поднятия жидкости h в узком капилляре от ее поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$. В соответствии с уравнением Лапласа избыточное давление связано с высотой поднятия жидкости в капилляре h соотношениями:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{ж-г}}{r}, \quad (1.43)$$

$$\Delta p = \Delta \rho g h, \quad (1.44)$$

где r_m – радиус кривизны мениска жидкости в капилляре; $\Delta \rho$ – разность плотностей жидкости и газовой фазы; g – ускорение свободного падения.

Вводя так называемую капиллярную постоянную α :

$$\alpha^2 = \frac{2\sigma_{ж-г}}{\Delta \rho / g} = r_m h \quad (1.45)$$

и учитывая угол смачивания θ жидкостью стенок капилляра радиусом r , из уравнений (1.43) и (1.44) получаем

$$\sigma_{ж-г} = \frac{\Delta \rho g r h}{2 \cos \theta} = \frac{\alpha^2 \Delta \rho g}{2 \cos \theta}. \quad (1.46)$$

Последнее соотношение известно как уравнение Жюрена. Таким образом, для определения поверхностного натяжения жидкостей этим методом экспериментально находят высоту поднятия h , радиус капилляра r и угол смачивания θ . Метод капиллярного поднятия является одним из наиболее точных (относительная погрешность менее 0,01 %).

Метод максимального давления в пузырьке основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр.

При медленном продавливании пузырька из капилляра в жидкость в нем возникает избыточное внутреннее давление Δp , которое согласно закону Лапласа определяется поверхностным натяжением $\sigma_{ж-г}$ и кривизной поверхности пузырька (см. уравнение (1.43)). Радиус кривизны

r_m изменяется по мере продавливания пузырька в жидкость. Из рис. 1.4 видно, что в начальный момент пузырек имеет большой радиус кривизны и поверхность его почти плоская ($r_m \gg r$). Со временем радиус кривизны уменьшается, пузырек становится все более выпуклым и при $r_m = r$ избыточное давление внутри пузырька достигает максимального значения Δp_{\max} . Для дальнейшего увеличения размера пузырька не требуется повышения внешнего давления, поскольку с ростом пузырька внутреннее давление в нем в соответствии с уравнением Лапласа уменьшается. В результате воздух, находящийся в трубке, устремляется к сформировавшемуся пузырьку и приводит к его отрыву от капилляра. Таким образом, определение поверхностного натяжения рассматриваемым методом сводится к измерению избыточного давления Δp_{\max} .

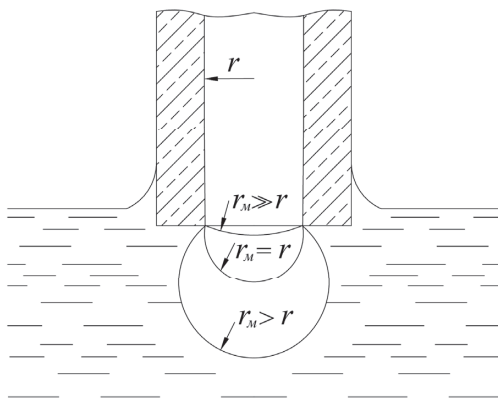


Рис. 1.4. Схема, иллюстрирующая формирование пузырька воздуха на выходе из капилляра

При определении поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке следует также учитывать гидростатическое давление слоя жидкости, находящейся над ним. Однако если глубина погружения капилляра в жидкость незначительна и радиус r мал, поправкой на это давление можно пренебречь.

Максимальное давление в пузырьке в простейшем варианте можно измерить с помощью прибора Ребиндера (рис. 1.5). Прибор состоит из измерительной ячейки 4 с капилляром 3, аспиратора 1, с помощью которого изменяют давление внутри ячейки, и микроманометра.

Измерение Δp_{\max} проводят следующим образом. Исследуемую жидкость наливают в ячейку 4 до уровня, при котором кончик капилляра 3 погружается в нее не более чем на 1 мм (избыток жидкости отби-

рают с помощью капилляра или пипетки). Ячейку соединяют отводной трубкой 2 с аспиратором 1 и краном 5 микроманометра.

Манометр устанавливают в горизонтальном положении с помощью регулировочных ножек (установка производится по уровню микроманометра).

Вращая регулятор уровня 6 манометрической жидкости, устанавливают мениск в манометрической трубке против нулевой отметки. Кран 5 поворачивают по часовой стрелке, соединяя микроманометр с системой разрежения. Открывают кран аспиратора 1. В установке создается разрежение, в результате чего манометрическая жидкость поднимается в трубке 8.

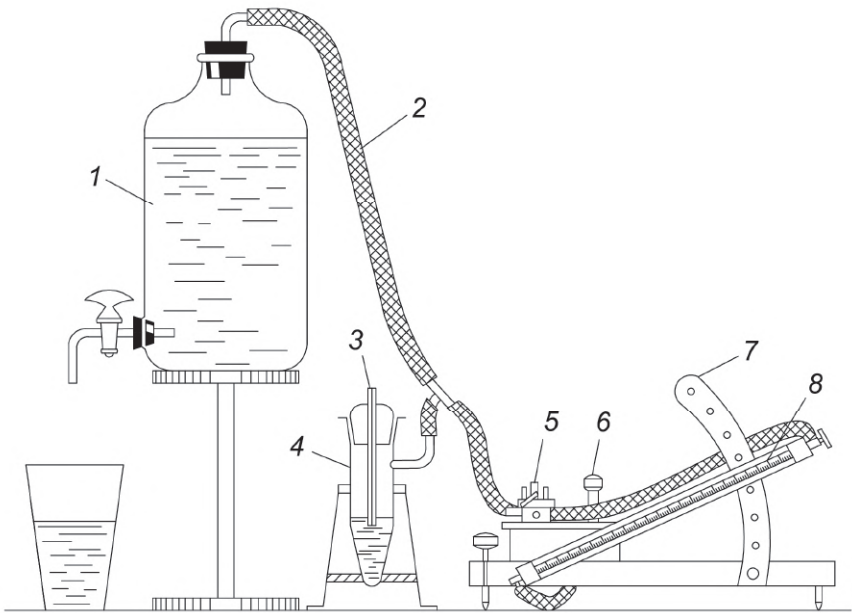


Рис. 1.5. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом максимального давления: 1 – аспиратор; 2 – соединительная трубка; 3 – капилляр; 4 – ячейка; 5 – трехходовой кран; 6 – регулятор уровня манометрической жидкости; 7 – кронштейн; 8 – манометрическая трубка.

Сформировавшийся на конце капилляра 3 пузырек воздуха при достижении Δp_{max} , пробивая поверхностный слой, лопается. В этот момент давление в ячейке повышается и манометрическая жидкость начинает опускаться, но затем в результате образования нового пузырька она снова поднимается. Таким образом, уровень жидкости в манометрической трубке все время колеблется. Чтобы уменьшить пульсацию

жидкости в измерительной трубке, добиваются равномерного проскока пузырьков с интервалом $20 \div 30$ с. Время образования и отрыва пузырьков воздуха регулируют путем изменения скорости вытекания воды из аспиратора. Если показание манометра Δp_{\max} в течение $2 \div 3$ мин не изменяется, то его считают установившимся и записывают в журнал.

Чтобы исключить трудоемкую операцию по измерению радиуса капилляра, для определения поверхностного натяжения используют отнositельный метод. Для этого находят константу ячейки k , которую рассчитывают по значениям максимального давления $\Delta p_{\text{см}}$ и поверхностного натяжения $\sigma_{\text{см}}$ для стандартных жидкостей:

$$k = \sigma_{\text{см}} / \Delta p_{\text{см}}. \quad (1.47)$$

Определив коэффициент k и измерив давление Δp_{\max} для исследуемой жидкости, рассчитывают значение $\sigma_{\text{ж-г}} = k \Delta p_{\max}$.

Метод максимального давления может быть использован и для измерения межфазного натяжения на границе раздела «жидкость – жидкость» $\sigma_{\text{ж-ж}}$.

Метод отрыва кольца. Определение поверхностного натяжения методом отрыва кольца сводится к измерению силы F , необходимой для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. Одним из основных условий определения $\sigma_{\text{ж-г}}$ рассматриваемым методом является смачивание кольца исследуемой жидкостью. В этом случае при отрывании кольца вместе с ним поднимается и столбик жидкости, сила тяжести которого равна приложенной силе. Отрыву жидкости препятствуют силы поверхностного натяжения. В момент равновесия, когда внешнее усилие достигает значений сил поверхностного натяжения, столбик жидкости разрушается и кольцо отрывается от поверхности жидкости.

Сила F определяется поверхностным натяжением раствора и размерами кольца:

$$F = 2\pi\sigma_{\text{ж-г}}R' + 2\pi\sigma_{\text{ж-г}}(R' + 2r) = 4\pi\sigma_{\text{ж-г}}R, \quad (1.48)$$

где R' – внутренний радиус кольца; R – средний радиус кольца; r – радиус проволоки, из которой изготовлено кольцо ($r \ll R$).

Соотношение (1.48) справедливо только в том случае, если вместе с кольцом поднимается столбик жидкости в виде полого цилиндра правильной формы. В реальных условиях поверхность столбика жидкости имеет более сложную форму. Согласно исследованиям Гаркинса, форма этой поверхности зависит от отношения куба среднего радиуса кольца к объему поднимаемой жидкости в момент отрыва (R^3/V) и отношения

радиуса кольца к радиусу его сечения R/r . С учетом этого в уравнение (1.48) должен быть введен поправочный коэффициент β . Тогда

$$F = 4\pi\sigma_{ж-г}R\beta. \quad (1.49)$$

Из последнего соотношения следует, что поверхностное натяжение жидкости пропорционально силе F , прикладываемой в момент отрыва кольца:

$$\sigma_{ж-г} = kF, \quad (1.50)$$

где k – константа прибора, которую находят по соотношению, аналогичному соотношению (1.47), то есть $k = \sigma_{см} / F_{см}$, используя данные для стандартной жидкости. В дальнейшем поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по уравнению (1.50).

Максимальное усилие F обычно измеряют с помощью чувствительных торсионных весов (рис. 1.6). Основной частью прибора является титановое (платиновое) кольцо 7, подвешенное к крючку 6 коромысла весов. Равномерное усилие для отрыва кольца от поверхности исследуемой жидкости создают поворотом барабана 3 (с помощью рукоятки 2). Силу F (в мГ) фиксируют по шкале весов с помощью стрелки, находящейся слева от барабана 3.

При выполнении измерения необходимо соблюдать следующие условия: 1) плоскость кольца и поверхность жидкости должны быть строго параллельны; 2) кольцо должно перемещаться поступательно, медленно поднимаясь вверх.

Перед измерениями проверяют правильность установки весов по уровню. Кольцо тщательно промывают и осторожно высушивают фильтровальной бумагой. Подготовленное к работе кольцо подвешивают на крючок торсионных весов. Исследуемую жидкость слоем толщиной $5 \div 7$ мм наливают в чашку 8 и чашку устанавливают на подъемный столик 9. При этом кольцо 7 не должно касаться жидкости, поэтому столик предварительно опускают вниз до упора с помощью винта 1. Освободив арретир 10 весов путем его поворота, вращая барабан 3 (с помощью рукоятки 2), совмещают левую стрелку с нулевым делением шкалы на барабане 3. С помощью винта 1 столик с чашкой поднимают вверх до касания кольцом поверхности жидкости. Затем вращением этого же винта подвижный столик опускают вниз до тех пор, пока правая подвижная стрелка весов 4 не достигнет красной черты на правой шкале, что соответствует установке прибора в рабочее положение.

Далее поворачивают левый барабан 3 (от себя) и регистрируют положение левой стрелки в момент отрыва кольца от поверхности жидкости. Силу F определяют по шкале барабана 3.

Для каждого раствора проводят три измерения и определяют сред-

нее значение силы F . Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле (1.50). Коэффициент k находят по данным измерения силы отрыва кольца для стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением.

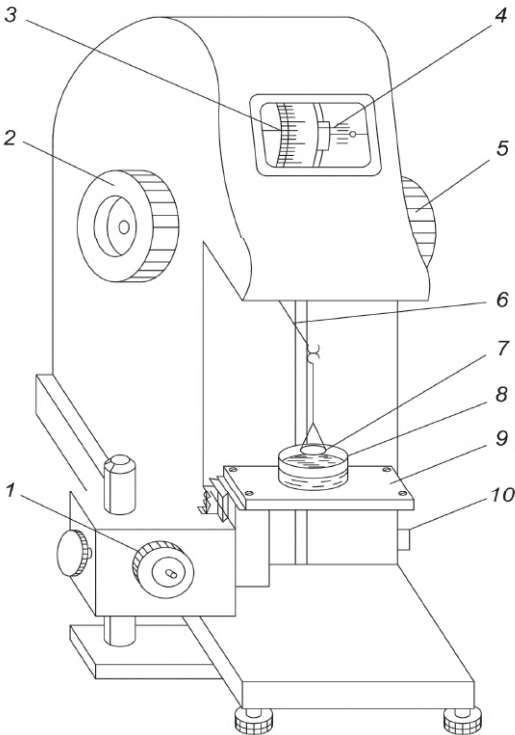


Рис. 1.6. Схема прибора для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца:

1 – винт подъема (опускания) столика; 2 – рукоятка; 3 – барабан со шкалой; 4 – стрелка; 5 – рукоятка; 6 – крючок; 7 – измерительное кольцо; 8 – чашка; 9 – подъемный столик; 10 – арретир.

Стагмометрический метод. Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в измерении объема или веса капли жидкости, медленно отрывающейся от кончика капилляра в нижнем конце стагмометрической трубки. В основе метода лежит положение о том, что в момент отрыва сила тяжести капли F_g уравновешивается силами поверхностного натяжения F_σ . Силы поверхностного натяжения действуют вдоль окружности шейки капли и препятствуют ее отрыву. В момент отрыва можно считать, что

$$F_g = F_\sigma \sim \pi r \sigma_{\text{ж-с}}, \quad (1.51)$$

где r – внутренний радиус капилляра.

Обычно отрыв капель не происходит по линии внутреннего периметра капилляра сталагмометрической трубки радиусом r , а осуществляется в шейке капли, имеющей меньший радиус. Поэтому для точного определения значения $\sigma_{ж-г}$ в выражении (1.51) величину r следует умножить на поправочный коэффициент β' , зависящий от радиуса и объема капли:

$$F_g = F_\sigma = 2\pi\beta' r \sigma_{ж-г}. \quad (1.52)$$

Массу капли чаще всего определяют следующим образом. Стагмометрическую трубку заполняют исследуемой жидкостью определенного объема V и измеряют число капель n , вытекающих из данного объема. Вес капли рассчитывают по уравнению

$$F_g = \frac{V\rho g}{n}, \quad (1.53)$$

где ρ – плотность жидкости.

В связи со сложностью определения радиуса капилляра r и коэффициента β' поверхностное натяжение находят путем сравнения данных по истечению из сталагмометрической трубки исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением. Значение $\sigma_{ж-г}$ рассчитывают по формуле

$$\sigma_{ж-г} = \sigma_{ст} \frac{\rho n_{ст}}{\rho_{ст} n}, \quad (1.54)$$

где $\sigma_{ст}$, $\rho_{ст}$ и $n_{ст}$ – значения σ , ρ и n для стандартной жидкости.

Число капель n и $n_{ст}$ можно регистрировать автоматически с помощью счетчика, установленного на сталагмометре. Рассчитывают среднее значение числа капель из пяти измерений. Измерения проводят в условиях медленного формирования капель (примерно 1÷3 капли в 1 мин), при этом скорость истечения жидкостей поддерживают постоянной. Перед началом работы для удаления загрязнений из капилляра сталагмометрическую трубку несколько раз промывают хромовой смесью и водой.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Прибор для определения поверхностного натяжения.
- Термостат.
- Пипетки емкостью 1 и 10 мл.
- Исследуемая и стандартная жидкости.

Определяют поверхностное натяжение исследуемой жидкости при нескольких значениях температуры (исследуемую жидкость, интервал температур и метод определения $\sigma_{ж-г}$ указывает преподаватель). Перед измерениями проводят термостатирование жидкостей при каждом значении температуры.

По данным измерений строят график зависимости $\sigma_{ж-г} = f(T)$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой находят значение температурного коэффициента $d\sigma/dT$. Для каждой температуры по уравнениям (1.8) и (1.9) рассчитывают q_s и U_s и делают вывод о влиянии температуры на термодинамические параметры поверхностного слоя жидкости.

Результаты измерений оформляют в виде табл. 1.1.

Таблица 1.1. *Экспериментальные и расчетные данные для вычисления полной поверхностной энергии жидкости*

| Температура, К | Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$ | Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$, мДж/м ² | Температурный коэффициент $d\sigma/dT$ | Теплота образования единицы поверхности q_s , мДж/м ² | Полная поверхностная энергия U_s , мДж/м ² |
|-------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| | | | | | |

Работа 2. Исследование смачивания поверхности твердых тел и определение работы адгезии

Цель работы:

определение работы смачивания и работы адгезии; изучение влияния адсорбции ПАВ на смачивание поверхности твердого тела методом измерения краевых углов.

Адгезия количественно характеризуется работой адгезии W_a , которая соответствует работе, затрачиваемой на обратимый разрыв межфазного соединения и приходящейся на единицу площади поверхности. Ее можно рассчитать по уравнению (1.16) или (1.17).

Смачивание количественно характеризуют краевым углом θ или $\cos\theta$. Краевой угол θ определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом он всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз.

Различают равновесные и неравновесные (динамические и стати-

ческие) краевые углы. Равновесные краевые углы θ определяются только значениями поверхностных натяжений на границах раздела всех трех фаз. Равновесию отвечает минимум энергии Гиббса системы, поэтому для каждой системы при данных внешних условиях θ имеет только одно значение. Неравновесных краевых углов может быть множество, так как они измеряются в условиях отклонения системы от состояния термодинамического равновесия.

Равновесные краевые углы, рассчитанные на основе баланса сил, действующих по периметру смачивания, определяются уравнением Юнга (1.15). Если поверхностное натяжение на границе «твердое тело – газ» $\sigma_{m-г}$ больше, чем поверхностное натяжение на границе «твердое тело – жидкость» $\sigma_{m-ж}$, то краевой угол $\theta < 90^\circ$ и поверхность твердого тела является лиофильной (при смачивании водой – гидрофильной). К материалам с гидрофильной поверхностью относятся, например, кварц, стекло, оксиды металлов. Жидкость не смачивает поверхность, если $\sigma_{m-г} < \sigma_{m-ж}$ и $\theta > 90^\circ$. В этом случае поверхность является лиофобной (гидрофобной). К материалам с гидрофобной поверхностью относятся металлы, у которых поверхность не окислена, многие полимеры, а также все органические соединения, обладающие низкой диэлектрической проницаемостью.

Адгезия и смачивание как поверхностные явления связаны между собой. Влияние смачивания на адгезионное взаимодействие отражает уравнение (1.17). Из этого уравнения видно, что чем лучше смачивание (меньше θ), тем больше работа адгезии. Максимальные значения W_a могут реализоваться лишь при достижении полного смачивания поверхности твердого тела, когда $\cos\theta = 1$ и $W_a = 2\sigma_{жс-г} = W_k$ (где W_k – работа когезии для смачивающей жидкости).

Уравнения (1.15)–(1.17) справедливы для случаев, когда жидкость взаимодействует с однородной и чистой твердой поверхностью. В реальных условиях на поверхности твердых тел всегда содержится какое-то количество молекул газов или паров, адсорбировавшихся из воздушной фазы. Это существенно изменяет значения поверхностного натяжения $\sigma_{m-г}$. Поэтому при расчете работы адгезии в таких условиях следует вводить поправку $\psi = \sigma_{m-вак} - \sigma_{m-г}$ (где $\sigma_{m-вак}$ – поверхностное натяжение твердого тела в вакууме, а $\sigma_{m-г}$ – поверхностное натяжение твердого тела, измеренное в атмосфере паров, адсорбирующихся на твердой поверхности). С учетом этой поправки уравнение (1.17) для W_a принимает вид

$$W_a = \sigma_{жс-г} (1 + \cos\theta) + \psi. \quad (1.55)$$

Во многих случаях учет величины ψ является необходимым. Так, для высокоэнергетических поверхностей, у которых $\sigma_{m-z} \geq 60$ мДж/м² (металлы, оксиды металлов, силикаты), значения ψ приближаются к значениям термодинамической работы адгезии W_a . Для низкоэнергетических поверхностей, у которых $\sigma_{m-z} < 60$ мДж/м², например большинства полимерных материалов, $\psi \ll W_a$. Поэтому для них понижением поверхностного натяжения σ_{m-z} , вызванного адсорбцией газов, можно пренебречь.

При смачивании реальных твердых тел наблюдается эффект гистерезиса смачивания. Гистерезисом смачивания называют отклонение измеряемых статических краевых углов от равновесных значений. Способность жидкости иметь при контакте с твердой поверхностью несколько установившихся краевых углов, отличающихся от равновесного θ , может быть вызвана различными факторами. Чаще всего гистерезис краевых углов бывает связан с энергетической неоднородностью и шероховатостью поверхности твердых тел.

Кинетический гистерезис смачивания можно учесть, определяя краевые углы натекания $\theta_{нт}$ и оттекания $\theta_{отт}$. Краевой угол $\theta_{нт}$ отвечает углу, образуемому при натекании жидкости на твердую поверхность, например при увеличении объема капли в процессе ее формирования или при наклоне подложки (угол в нижней части капли). Краевой угол $\theta_{отт}$ устанавливается при оттекании жидкости с предварительно смоченной поверхности при уменьшении объема капли или в верхней ее части при наклоне подложки. При натекании жидкости статические краевые углы больше равновесных, при оттекании – меньше. Это позволяет по разности между $\theta_{нт}$ и $\theta_{отт}$ характеризовать величину гистерезиса смачивания. Измеряя углы $\theta_{нт}$ и $\theta_{отт}$, можно приближенно оценить значение равновесного краевого угла θ (как полусумму статических углов натекания и оттекания).

Таким образом, смачивающая способность жидкостей и адгезионное взаимодействие их с твердыми телами в основном определяются природой веществ, составляющих эти фазы. Из уравнений (1.16) и (1.17) следует, что высокая адгезия между фазами может реализоваться лишь при определенном соотношении значений σ_{m-z} и $\sigma_{жс-z}$, а именно при $\sigma_{m-z} > \sigma_{жс-z}$. Решающее значение при этом играет состояние поверхности твердого тела и его поверхностное натяжение, поскольку именно она имеет определенную шероховатость и характеризуется дискретным распределением поверхностной энергии.

Природу поверхности твердого тела, а соответственно, и характер

контактного взаимодействия его со смачивающей жидкостью можно изменить путем модифицирования поверхности, например проводя ее химическую обработку. Один из широко распространенных способов модифицирования основан на адсорбции поверхностно-активных веществ. Адсорбцию проводят либо из водных растворов, либо из органических растворителей. В результате адсорбции ПАВ изменяется не только значение θ , но и скорость растекания смачивающей жидкости.

Влияние ПАВ на смачивание зависит от того, на какой поверхности раздела фаз они адсорбируются. Молекулы ПАВ могут адсорбироваться как на поверхности твердого тела, так и на границе раздела «жидкость – газ». Если поверхность твердого тела гидрофобная, то из водных растворов ПАВ адсорбируются и на твердой поверхности и на границе «раствор – воздух». На межфазной поверхности молекулы ПАВ располагаются в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера (см. работу 6). В результате значения $\sigma_{т-ж}$ и $\sigma_{ж-г}$ уменьшаются и, согласно уравнению (1.15), поверхность твердого тела смачивается лучше. С увеличением адсорбции ПАВ твердая поверхность становится менее гидрофобной, происходит так называемая гидрофилизация поверхности.

В результате адсорбции ПАВ может вообще произойти переход от несмачивания к смачиванию, т.е. инверсия смачивания. Если поверхность твердого тела гидрофильная, вода хорошо смачивает ее и адсорбция ПАВ на ней, как правило, незначительная. В этом случае изменение значений θ связано в основном с уменьшением поверхностного натяжения на границе «жидкость – газ».

Об изменении характера взаимодействия поверхности твердого тела со смачивающей жидкостью в результате адсорбции ПАВ можно судить по работе смачивания $W_{см}$. Работа смачивания определяется разностью $(\sigma_{т-г} - \sigma_{ж-г})$. Поскольку достаточно надежных методов измерения поверхностного натяжения на границе с твердыми телами нет, для расчета $W_{см}$ удобнее использовать следующее уравнение:

$$W_{см} = \sigma_{ж-г} \cos \theta. \quad (1.56)$$

Работа смачивания в зависимости от знака косинуса краевого угла может быть либо положительной, либо отрицательной. Следовательно, в зависимости от ориентации молекул ПАВ на межфазной поверхности при адсорбции может измениться не только абсолютная величина работы смачивания, но и ее знак.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Прибор для определения краевых углов.
- Прибор для измерения поверхностного натяжения жидкости.
- Колбы емкостью 50 мл.
- Микрошприц.
- Пластины полимера, например политетрафторэтилена (тефлона).
- Раствор ПАВ.

Готовят 5–6 водных растворов ПАВ различной концентрации (поверхностно-активное вещество, с которым проводят работу, и концентрации растворов указывает преподаватель). Измеряют поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ приготовленных растворов (методика определения $\sigma_{ж-г}$ приведена в работе 1) и краевые углы θ на границах раздела «пластинка полимера – вода – воздух» и «пластинка полимера – раствор ПАВ – воздух» с помощью установок, описанных ниже.

Измерения краевых углов и поверхностного натяжения для каждой концентрации ПАВ проводят три раза и значения θ и $\sigma_{ж-г}$ находят как среднее арифметическое. По формулам (1.17) и (1.56) рассчитывают работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{см}$ для каждого раствора. Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу (см. табл. 1.2 или 1.3).

При исследовании смачивания большое значение имеет чистота пластинок, а также шприца и посуды, в которой готовят растворы. Даже небольшое загрязнение может существенно повлиять на результаты измерений. Поэтому пластинки полимера следует брать аккуратно только за угол или ребро, а шприц при смене раствора необходимо каждый раз тщательно промывать.

Вариант 1. Определение краевого угла смачивания с использованием катетометра

Краевой угол, входящий в формулы для расчета работы адгезии и смачивания, можно определить по основным размерам капли жидкости: высоте h и основанию d (рис. 1.7). В этом случае значения $\cos\theta$ рассчитывают по формуле

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}. \quad (1.57)$$

Параметры капли h и d измеряют с помощью установки (рис. 1.8), основными узлами которой являются катетометр, измерительная ячей-

ка-кювета и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение капли на исследуемой поверхности.

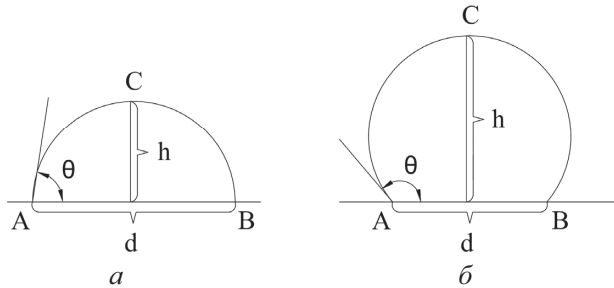


Рис. 1.7. Схема, поясняющая определение краевых углов:
a – для углов $\theta < 90^\circ$; *б* – для углов $\theta > 90^\circ$.

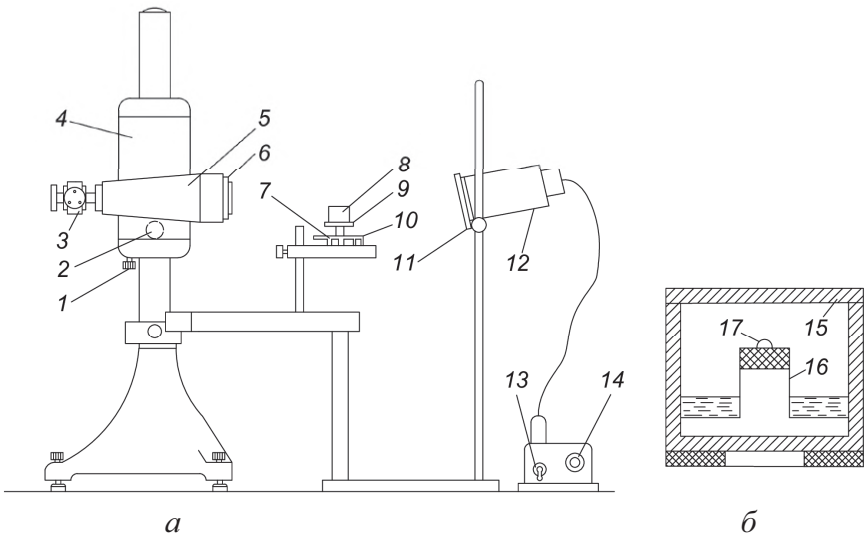


Рис. 1.8. Схема установки для измерения краевых углов (*a*) и ячейки-кюветы (*б*):

1, 7, 10 – регулировочные винты; 2 – винт подъема (опускания) каретки; 3 – окуляр-микрометр; 4 – каретка; 5 – зрительная труба; 6 – объектив; 8 – измерительная ячейка; 9 – держатель; 11 – диафрагма осветителя; 12 – осветитель; 13 – тумблер включения трансформатора; 14 – рукоятка для регулирования напряжения; 15 – крышка кюветы; 16 – подставка; 17 – капля жидкости.

Измерения проводят следующим образом. Измерительную ячейку (кювету 8) устанавливают на металлический держатель 9. На подставку 16 в ячейке помещают исследуемую пластинку полимера и, повернув

тумблер трансформатора 13, включают лампу осветителя 12. Лампу следует включать только на время измерения. Отворачивают винт 2 на задней стороне каретки 4 катетометра и каретку устанавливают таким образом, чтобы объектив 6 находился примерно на уровне пластинки. Закрепив измерительную каретку винтом 2, с помощью микрометрического винта 1 проводят более точную установку зрительной трубы 5 по вертикали. После этого, перемещая держатель 9 вперед или назад с помощью фокусирующего винта 7, а также перемещая держатель 9 вправо или влево винтом 10, добиваются резкого изображения профиля пластинки в окуляр-микрометре 3.

Затем в кювету наливают $0,5 \div 1$ мл исследуемой жидкости, с помощью микрошприца осторожно наносят три-четыре капли этой жидкости на поверхность пластинки у самого ее края, обращенного в сторону объектива, и кювету закрывают крышкой 15. Для получения воспроизводимых результатов наносят капли примерно одинаковых размеров. При этом их основание d должно составлять ~ 2 мм.

При исследовании смачивания водой и растворами ПАВ измерения краевых углов следует проводить через две-три минуты после нанесения капель на пластину. Перед измерениями включают осветитель 12 и с помощью винтов 1, 7, 10 окончательно регулируют положение держателя для получения наиболее резкого изображения контуров капли и пластинки. При этом нужно учесть, что контрастность изображения зависит также и от степени освещенности ячейки, регулировку которой осуществляют поворотом рукоятки трансформатора 14 (целесообразно работать при небольшом накале лампы осветителя) и ирисовой диафрагмы 11.

Параметры h и d определяют с помощью окуляр-микрометра 3. В фокальной плоскости окуляра винтового окуляр-микрометра установлены: неподвижная окулярная шкала, разделенная на 8 делений, и подвижная шкала с перекрестием и индексом в виде двух параллельных штрихов, расположенных точно над перекрестием. Подвижная шкала приводится в движение вращением барабана микрометрического винта. При повороте барабана на один оборот перекрестие и расположенные над ним штрихи перемещаются в поле зрения окуляра ровно на одно деление неподвижной шкалы. Шкала барабана микровинта разделена на 100 частей. Измеряемая величина h или d определяется по делениям неподвижной шкалы и делениям шкалы барабана. Например, двойной штрих в поле зрения расположен между делениями 1 и 2, а индекс барабана находится против деления 18 шкалы барабана. Следовательно, показание окуляр-микрометра составляет 118 делений.

С помощью винтов *1*, *7* и *10* добиваются такого положения капли, чтобы вся она располагалась в поле зрения окуляра между делениями 0 и 8. Для измерения основания капли вращением микрометрического винта катетометра *1* перемещают перекрестие окуляр-микрометра по вертикали и совмещают его с изображением пластинки (с границей раздела «капля – поверхность пластинки»). Вращая барабан окуляр-микрометра *3*, подводят центр перекрестия к левой крайней точке капли (точка А на рис. 1.7) и по шкалам микрометра отсчитывают число делений n_1 , отвечающих ее положению в окуляр-микрометре. Затем, вращая барабан против часовой стрелки, совмещают перекрестие с правой крайней точкой капли (точка В, рис. 1.7), фиксируя ее положение по шкалам микрометра (n_2). Вычисляют разность $\Delta n = n_2 - n_1$, которая определяет основание капли d .

При определении высоты капли h перекрестие окуляра первоначально совмещают с серединой основания капли путем перемещения его до положения барабана, соответствующего делению $(n_1 + n_2)/2$. Затем окуляр-микрометр поворачивают вокруг тубуса на 90° и с помощью барабана центр перекрестия подводят к вершине капли (точка С, рис. 1.7). Записывают показания по шкалам микрометра. После этого вращением барабана перекрестие совмещают с изображением границы раздела «поверхность пластинки – жидкость». Высоту h находят по разности показаний ($n_2 - n_1$).

Экспериментальные и расчетные значения записывают в табл. 1.2.

Таблица 1.2. *Экспериментальные и расчетные данные определения работы смачивания и адгезии*

| Номер образца | Концентрация раствора ПАВ, моль/л | Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{с-з}$ | $\sigma_{с-з}$, мДж/м | Основание капли, дел. | | | Высота капли, дел. | | | $\cos\theta$ | $W_{см}$, мДж/м | W_a , мДж/м |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------|------------|--------------------|-------|------------|--------------|------------------|---------------|
| | | | | n_1 | n_2 | Δn | n_1 | n_2 | Δn | | | |
| | | | | | | | | | | | | |

Строят изотерму смачивания $\cos\theta = f(c_{нав})$ и кривую зависимости работы смачивания от концентрации ПАВ. По ним определяют точку инверсии смачивания, т.е. концентрацию ПАВ, при которой поверхность исследуемого полимера становится гидрофильной.

Анализируют полученные расчетные значения работы адгезии и делают выводы о влиянии адсорбции ПАВ на адгезионное взаимодействие в исследуемой системе.

Вариант 2. Определение краевого угла смачивания с использованием горизонтального микроскопа

Определение краевого угла также можно осуществить обработкой изображений капли, полученных с помощью горизонтального микроскопа. На рис. 1.9, *а* приведено схематичное изображение установки, включающей горизонтальный микроскоп.

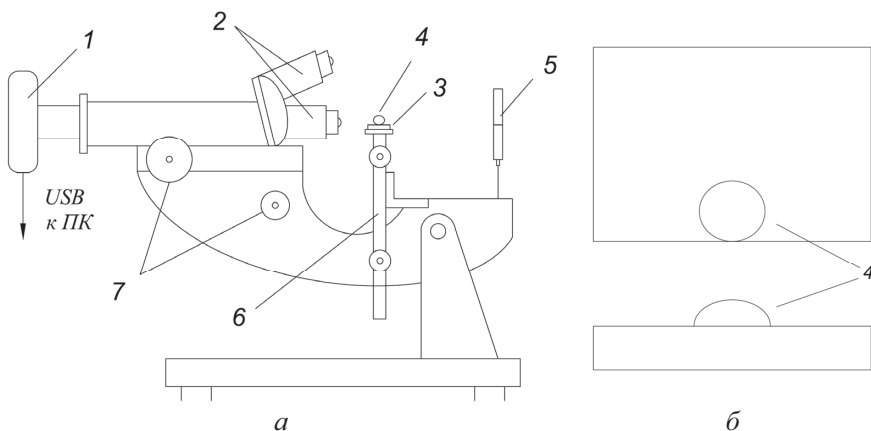


Рис. 1.9. Принципиальная схема установки на базе горизонтального микроскопа (а) и схема расположения капли на поверхности исследуемого образца (вид сверху и сбоку) (б):

1 – видеоокуляр (камера); 2 – объективы; 3 – столик; 4 – капля; 5 – зеркало; 6 – препаратодоводитель; 7 – винты регулирования фокусного расстояния.

Установка, помимо микроскопа, включает в себя видеоокуляр (камеру) для записи полученных изображений и зеркало (или любой другой источник света), обеспечивающее направленный поток световых лучей для получения контрастного изображения капли на исследуемой поверхности.

Измерения проводят следующим образом. Исследуемую пластинку полимера пинцетом помещают на горизонтальный столик 3, который закреплен на устройстве 6, с помощью которого пластинку перемещают таким образом, чтобы изображение капли на пластинке располагалось в центре поля зрения.

С помощью микрошприца осторожно наносят каплю исследуемой жидкости на ближний к объективу край пластины (см. рис. 1.9, б). Для получения воспроизводимых результатов капли необходимо наносить примерно одинаковых размеров. При этом диаметр их основания должен составлять не более $1 \div 1,5$ мм.

С помощью зеркала 5, регулируя его положение, добиваются максимально равномерного освещения капли. При необходимости возможна установка дополнительного осветителя.

С помощью винтов 7, регулирующих фокусное расстояние, добиваются четкого изображения границ контура капли. При необходимости следует еще раз отрегулировать положение капли препаратоводителем и освещение зеркалом.

Значение краевого угла рассчитывают при помощи специального программного обеспечения (Drop Shape Analysis, DropShape, ImageJ и др.), осуществляющего захват кадра и обработку полученной фотографии капли.

Ниже приведена последовательность работы по обработке изображений с помощью программы DropShape.

Перед началом работы необходимо включить компьютер и запустить программу. Для обработки и сохранения данных создают новый проект (меню «Файл» → «Создать») и активируют модуль захвата изображений с камеры (меню «Файл» → «Захват»). В появившемся окне «Захват изображения» следует указать путь к каталогу, в который будут записываться изображения капель, затем выбрать устройство захвата (USB 2.0 PC Camera) и разрешение кадра (например, 1280x1024 RGB). После этого активируют модуль и открывают проект. При этом на экране ПК появляется изображение, поступающее с видеоокуляра в режиме реального времени.

Если необходимо захватить одно изображение, то следует нажать «Захват» в окне «Захват изображения». При этом изображение появится слева в основном окне программы. При необходимости захватить серию изображений (исследовать кинетику смачивания) следует нажать «Захват серии», при этом изображения будут появляться в основном окне слева с указанной периодичностью, пока не будет активизирована «Остановка» в окне «Захват изображения».

Для измерения краевого угла в основном окне программы следует выбрать изображение для обработки, которое после выбора появится справа в основной части окна. При помощи команды «Подложка» на панели графических инструментов указывают положение пластинки (подложки) на изображении.

При помощи команд «Левый контактный угол» и «Правый контактный угол» проводят касательные к профилю капли в точке пересечения профиля с подложкой слева и справа соответственно. Далее активизируют команду «Измерить углы» на панели команд. В нижней части основного окна программы появляются значения краевых углов слева и справа, а также величина среднего краевого угла.

Для определения краевого угла по контуру капли необходимо распознать ее положение. Для этого командой «ROI» на панели графических инструментов выделяют участок изображения, содержащий каплю и пластину. По возможности следует исключить неоднородно освещенные участки фона.

Далее активируют команду «Контуры» на панели команд. При плохом качестве распознавания контура удаляют ненужные контуры клавишей Del и ненужные фрагменты контуров при помощи команды «Ластик» на панели графических инструментов. При необходимости объединяют фрагменты в один контур (команда «Объединить» на панели команд), предварительно выделив их при помощи Ctrl+Клик.

Для расчета по контуру капли активируют команду «Расчет» на панели команд. Рассчитанный краевой угол появляется в нижней части основного окна. Результаты обработки сохраняют, воспользовавшись командами «Файл» → «Сохранить». В дальнейшем этот файл может быть открыт («Файл» → «Открыть») и дополнен.

Полученные результаты записывают в табл. 1.3. Строят изотерму смачивания $\cos\theta = f(c_{\text{пав}})$ и кривую зависимости работы смачивания от концентрации ПАВ. По ним определяют точку инверсии смачивания, т.е. концентрацию ПАВ, при которой поверхность исследуемого полимера становится гидрофильной.

Таблица 1.3. Экспериментальные и расчетные данные определения работы смачивания и адгезии

| Номер образца | Концентрация раствора ПАВ, моль/л | Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{\text{ж-г}}$ | $\sigma_{\text{ж-г}}$, мДж/м ² | θ | $\cos\theta$ | $W_{\text{см}}$, мДж/м ² | $W_{\text{а}}$, мДж/м ² |
|---------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------|--------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | | | | |

Анализируют полученные расчетные значения работы адгезии и делают выводы о влиянии адсорбции ПАВ на адгезионное взаимодействие в исследуемой системе.

Работа 3. Определение критического натяжения смачивания полимеров

Цель работы:

изучение влияния поверхностного натяжения жидкостей на смачивание полимера; определение его поверхностного натяжения и расчет работы адгезии между исследуемым полимером и жидкостями, имеющими различное поверхностное натяжение.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения жидкостей обычно не вызывает затруднений. Достаточно надежных прямых методов определения поверхностного натяжения на границах «твердое тело – газ» и «твердое тело – жидкость» практически нет. Кроме того, твердые тела, в отличие от жидкостей, имеют, как правило, энергетически неоднородную поверхность, что означает разное значение поверхностного натяжения на разных участках поверхности. Поэтому в качестве удельной поверхностной энергии твердых тел используют усредненные значения σ .

Значения $\sigma_{m-г}$ и $\sigma_{m-ж}$ находят расчётными или экспериментальными, но косвенными методами. Они в большинстве случаев являются менее точными по сравнению с методами, применяемыми для определения поверхностного натяжения на границах «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость».

Расчетные методы основываются на рассмотрении энергии межмолекулярного взаимодействия в твердых телах (по уравнению Леннарда – Джонса, по параметрам растворимости и др.). Все они не учитывают их структуру и, как правило, используются для твердых тел с низкоэнергетической поверхностью.

Экспериментально поверхностное натяжение твердых тел, способных к пластическим деформациям, можно найти методом нулевой ползучести, измеряя удлинение образцов под действием механических напряжений при температуре, близкой к температуре плавления.

Поверхностное натяжение хрупких тел можно оценить приближенно, измеряя силу, вызывающую развитие дефекта (трещины), предварительно созданной в теле. В этом случае расчет значений $\sigma_{m-г}$ осложняется тем, что измеряемая сила зависит не только от поверхностного натяжения тела, но и от его модуля упругости (модуля Юнга), а также параметров трещины: ее длины и ширины. По этой причине данный метод используется крайне редко и в основном для монокристаллических тел.

Поверхностное натяжение на границе раздела «твердое тело – жидкость» можно рассчитать по зависимости растворимости частиц от

их размера (в соответствии с уравнением Кельвина). Однако и этот метод не лишен недостатков. В этом случае образцы должны быть моно- и высокодисперсными, а частицы не должны иметь никаких дефектов, влияющих на их растворимость.

Одним из наиболее часто используемых экспериментальных методов определения σ_{m-2} , в частности для полимеров, является метод, предложенный Зисманом. Он заключается в определении критического поверхностного натяжения смачивания σ_{cr} . Поверхностное натяжение σ_{cr} находят по зависимости косинуса краевого угла натекания $\cos\theta_{nm}$ (см. работу 2) от поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом $\sigma_{ж-2}$. Для многих твердых (низкоэнергетических) поверхностей при уменьшении поверхностного натяжения $\sigma_{ж-2}$ значения $\cos\theta_{nm}$ линейно растут. Это позволяет, экстраполируя зависимость $\cos\theta_{nm} = f(\sigma_{ж-2})$ до значения $\cos\theta_{nm} = 1$, найти значение $\sigma_{ж-2}$, при котором достигается полное смачивание данной твердой поверхности. Это значение $\sigma_{ж-2}$ и называют критическим натяжением смачивания.

Значения σ_{cr} для некоторых полимеров, определенные при 20 °С, приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4. *Критическое натяжение смачивания некоторых полимеров*

| Полимер | σ_{cr} , мДж/м ² | Полимер | σ_{cr} , мДж/м ² |
|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Политетрафторэтилен (тефлон) | 18 | Полиметилметакрилат | 39 |
| Полидиметилсилоксан | 24 | Крахмал | 39 |
| Полипропилен | 29 | Поливинилхлорид | 40 |
| Полиэтилен | 31 | Полиэтилентерефталат | 43 |
| Полистирол | 33 | Эпоксидные смолы | 44–50 |
| Полихлоропрен | 36 | Целлюлоза | 45 |
| Поливиниловый спирт | 37 | Мочевино-формальдегидная смола | 61 |

Величина σ_{cr} практически не зависит от природы и свойств наносимых жидкостей и в основном определяется свойствами смачиваемого твердого тела. Можно принять, что σ_{cr} соответствует его поверхностному натяжению, т.е. $\sigma_{cr} = \sigma_{m-2}$. Это можно легко показать с помощью правила Антонова, согласно которому межфазное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом.

Применяя это правило для случая взаимодействия жидкости с твердой поверхностью, когда она полностью смачивается, получаем

$$\sigma_{m-жс} = \sigma_{жс-г} - \sigma_{m-г}. \quad (1.58)$$

В то же время из уравнения Юнга (1.15) при условии полного смачивания твердой поверхности ($\cos\theta = 1$) имеем

$$\sigma_{m-жс} = \sigma_{m-г} - \sigma_{жс-г}. \quad (1.59)$$

Следовательно, при полном смачивании твердого тела $\sigma_{m-г} = \sigma_{жс-г}$ и $\sigma_{cr} = \sigma_{m-г}$. Необходимо отметить, что последнее равенство соблюдается не всегда, так как для его выполнения необходимо, чтобы межфазное натяжение $\sigma_{m-жс}$ было равно нулю или хотя бы величины $\sigma_{m-г}$ и $\sigma_{жс-г}$ значительно превышали значение $\sigma_{m-жс}$. Как правило, это условие реализуется лишь в случае низкоэнергетических подложек, а для высокоэнергетических поверхностей не выполняется. Поэтому для последних корреляции между значениями поверхностных натяжений $\sigma_{m-г}$ и σ_{cr} не наблюдаются.

По значениям σ_{cr} можно рассчитать работу адгезии между смачивающей жидкостью и твердой подложкой. В случае линейной зависимости $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жс-г})$ можем записать, что

$$\cos\theta_{нт} = 1 - b(\sigma_{жс-г} - \sigma_{cr}), \quad (1.60)$$

где b – тангенс угла наклона прямой $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жс-г})$ к оси абсцисс.

Если твердая поверхность достаточно однородна и практически не имеет шероховатостей, экспериментально измеряемые статические углы $\theta_{нт}$ близки к равновесным краевым углам θ . Поэтому в соответствии с уравнениями (1.17) и (1.60) имеем

$$W_a = \sigma_{жс-г}(2 + b\sigma_{cr}) - b\sigma_{жс-г}^2. \quad (1.61)$$

Уравнение (1.61) для W_a представляет собой уравнение параболы, вершина которой находится при $\sigma_{жс-г} = 1/b + 0,5\sigma_{cr}$. Таким образом, максимальная работа адгезии равна

$$W_a^{\max} = 1/b + \sigma_{cr} + 0,25b\sigma_{cr}^2. \quad (1.62)$$

Соотношения (1.61) и (1.62) хорошо согласуются с экспериментальными данными для многих систем.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Установка для измерения краевого угла.
- Прибор для измерения поверхностного натяжения жидкости.
- Конические колбы с притертыми пробками емкостью 50 мл.
- Микрошприц.

- Пластины или пленки полимера, например политетрафторэтилена (тефлона), политрифторэтилена или полиэтилентерефталата.
- Жидкости с различным поверхностным натяжением.

Определяют краевые углы θ_{nm} при смачивании полимера чистыми жидкостями с различным поверхностным натяжением. Подготовку исследуемых полимерных пластинок и определение краевых углов проводят по методике, приведенной в работе 2 (вариант 1). Краевой угол для каждой жидкости измеряют три раза и значение θ_{nm} находят как среднее арифметическое.

Затем определяют поверхностное натяжение исследуемых жидкостей одним из методов, описанных в работе 1. Поверхностное натяжение жидкостей также находят как среднее значение из результатов трех параллельных измерений. Результаты измерений записывают в таблицу (табл. 1.5).

Таблица 1.5. *Экспериментальные и расчетные данные для определения σ_{cr} и W_a*

| Жид- кость | Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$ | $\sigma_{ж-г},$ мДж/м | d капли, дел. | | | h капли, дел. | | | $\cos\theta$ | $\cos\theta_p$ | $W_a,$ мДж/м |
|---------------|---------------------------------------------------------|--------------------------|------------------|-------|------------|------------------|-------|------------|--------------|----------------|-----------------|
| | | | n_1 | n_2 | Δn | n_1 | n_2 | Δn | | | |
| | | | | | | | | | | | |

На основе полученных данных строят зависимость $\cos\theta_{nm} = f(\sigma_{ж-г})$ и экстраполяцией прямой до $\cos\theta_{nm} = 1$ определяют σ_{cr} . По формуле (1.61) рассчитывают значения работы адгезии W_a между полимером и исследуемыми жидкостями и строят кривую $W_a = f(\sigma_{ж-г})$.

Работа 4. Исследование влияния электрического потенциала на поверхностное натяжение

Цель работы:

определение зависимости поверхностного натяжения на границе «ртуть – раствор» и краевого угла от электрического потенциала; исследование влияния природы электролита на точку нулевого заряда.

Связь между межфазным поверхностным натяжением и электрическим потенциалом поверхности выражается уравнениями Липпмана (1.38) и (1.39). Зависимость поверхностного натяжения от электрического потенциала называют электрокапиллярной кривой. Для межфазной границы «ртуть – раствор» электрокапиллярные кривые получают

обычно с помощью капиллярного электрометра. Используя уравнения Липпмана, по электрокапиллярной кривой можно рассчитать плотность заряда на поверхности ртути, дифференциальную емкость двойного электрического слоя для определенного состава раствора и определить точку нулевого заряда (т.н.з.), т.е. то значение потенциала, при котором плотность поверхностного заряда $q_s = 0$, а σ имеет максимальное значение.

В присутствии поверхностно-активных веществ в растворе т.н.з. может измениться. Например, ионы Cl^- , Br^- , I^- специфически адсорбируются на поверхности ртути, снижают σ и приводят к смещению т.н.з. в область более отрицательных значений электрического потенциала.

Характер влияния потенциала на поверхностное натяжение может быть исследован по изменению краевого угла θ . Если на поверхность ртути (или другого металла), находящейся в водном растворе электролита, нанести небольшую каплю органической жидкости, которая нерастворима в воде (рис. 1.10), то на трехфазной границе устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения в соответствии с уравнением Юнга (1.15). Если органическая жидкость неполярная и не является проводником, то значения σ_{32} и σ_{21} практически не зависят от потенциала поверхности металла. Косинус краевого угла в этом случае является функцией только поверхностного натяжения на границе «металл – водный раствор» σ_{31} :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{31} - k_1}{k_2}, \quad (1.63)$$

где k_1 и k_2 – константы.

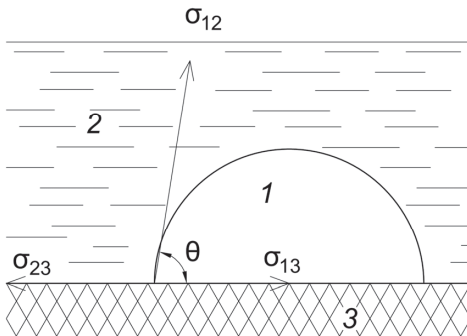


Рис. 1.10. Силы, действующие на границе раздела фаз «металл (3) – водный раствор электролита (1) – органическая жидкость» (2)

Из уравнения (1.63) видно, что при потенциале нулевого заряда, когда σ_{31} имеет наибольшее значение, $\cos \theta$ максимален и, следовательно, краевой угол имеет наименьшее значение. При отклонении потен-

циала от т.н.з. поверхностное натяжение на границе «металл – раствор электролита» уменьшается и соответственно увеличивается θ . Таким образом, зависимость краевого угла от потенциала проходит через минимум (рис. 1.11).

Из уравнений (1.38) и (1.63) следует, что заряд единицы поверхности $q_s = -d\sigma_{31} / d\varphi = -k_2 d(\cos\theta) / d\varphi$ положительный при потенциалах электрода, более положительных по сравнению с $\varphi_{нз}$ – потенциалом нулевого заряда. И наоборот, когда $\varphi < \varphi_{нз}$, на поверхности имеется отрицательный заряд.

Экспериментально определяемые значения краевых углов при различных потенциалах твердой металлической поверхности (платина, серебро, цинк и др.), как правило, плохо воспроизводимы вследствие энергетической неоднородности и шероховатости таких поверхностей. Поверхность жидкого металла (ртуть, амальгамы, галлий) обычно однородна, что позволяет провести исследование зависимости $\cos\theta$ от φ .

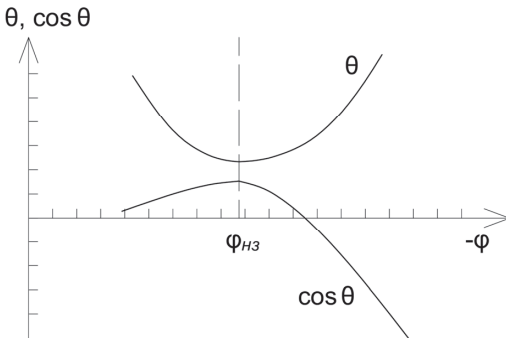


Рис. 1.11. Зависимость краевого угла θ и $\cos\theta$ на поверхности ртути от электрического потенциала

Измерение краевого угла θ на поверхности ртути при различных потенциалах проводят с помощью установки, схема которой приведена на рис. 1.12.

Установка состоит из измерительной ячейки 2, источника постоянного тока 5, реостата 6, вольтметра 7, осветителя 10 и катетометра 9. Ячейка представляет собой стеклянную кювету с плоскопараллельными стенками, на дне которой находится слой ртути 1 ($5 \div 8$ мм), являющейся катодом. В верхней части ячейки располагается анод, изготовленный из платинированной платины. Катод соединяется с источником тока через вспомогательный электрод (контактная стеклянная трубка 3, в нижней части которой имеется платиновый впай).

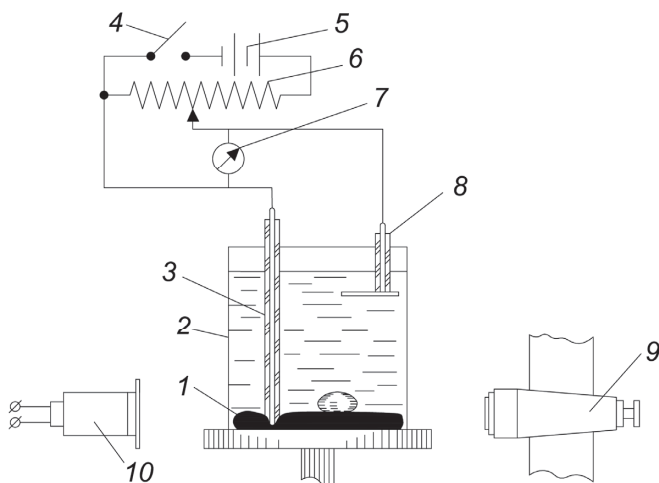


Рис. 1.12. Схема установки для измерения краевого угла на поляризуемой поверхности ртути:

1 – ртуть; 2 – измерительная кювета; 3 – вспомогательный электрод; 4 – тумблер включения; 5 – источник питания; 6 – реостат; 7 – вольтметр; 8 – анод; 9 – катетометр; 10 – осветитель.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Установка для измерения краевого угла на поверхности ртути.
- Пипетка с тонким оттянутым концом.
- Раствор индифферентного электролита, например KF.
- Раствор ПАВ, например KI, масляная кислота (снижающие поверхностное натяжение ртути).
- Органическая жидкость, например толуол или декан.

В измерительную ячейку на слой ртути наливают раствор индифферентного электролита. Затем на поверхность ртути осторожно пипеткой наносят маленькую каплю органической жидкости (диаметр основания капли не должен превышать 1 мм). Включают осветитель 10. Изменяя положение столика, на котором закреплена кювета, а также высоту расположения объектива катетометра 9, добиваются четко видимой границы капли и поверхности ртути в поле зрения окуляра.

Предварительно для установления равновесия между окружающим раствором и каплей проводят «тренировку» капли. Для этого включают тумблер 4 и с помощью реостата 6 постепенно увеличивают напряжение, подаваемое на электроды (катодная поляризация ртути). При этом капля сначала несколько расплывается, а затем по мере увеличения по-

ляризации ртути начинает принимать форму, близкую к сферической (не следует давать слишком большое напряжение, что может привести к отрыву капли от поверхности ртути). После этого с помощью реостата постепенно уменьшают напряжение. «Тренировку» капли проводят 3÷4 раза.

Измеряют высоту капли h и диаметр ее основания d в отсутствие напряжения. Порядок измерения размеров капли указан в работе 2 (вариант 1). Затем подают напряжение на ячейку и измеряют размеры капли, увеличивая реостатом отрицательный потенциал на ртути на 0,1 В. После каждого увеличения напряжениям следует выждать 2 мин до установления равновесной формы капли. Напряжение увеличивают до тех пор, пока капля не примет форму, близкую к сферической. Затем также ступенчато уменьшают напряжение и измеряют размеры капли.

К электролиту, находящемуся в кювете, добавляют несколько миллилитров раствора ПАВ, аккуратно перемешивают стеклянной палочкой водную фазу и измерения повторяют.

Для каждого результата измерения размеров капли по формуле (1.57) рассчитывают косинус краевого угла и находят значения угла θ . Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу (табл. 1.6).

Строят графики зависимостей $\cos\theta$ и θ от потенциала поверхности ртути φ для раствора индифферентного электролита и раствора, содержащего ПАВ. По графикам определяют изменение точки нулевого заряда, вызванное ПАВ. Графическим дифференцированием зависимости $\cos\theta$ от φ определяют знак заряда поверхности ртути при потенциалах, более положительных и отрицательных по сравнению с точкой нулевого заряда.

Таблица 1.6. Экспериментальные и расчетные данные исследования влияния электрического потенциала на краевой угол

| Электрический потенциал поверхности ртути φ , В | Диаметр основания капли, дел. | | | Высота капли, дел. | | | $\cos\theta$ | θ |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------|-------|------------|--------------------|-------|------------|--------------|----------|
| | n_1 | n_2 | Δn | n_1 | n_2 | Δn | | |
| | | | | | | | | |

Работа 5. Исследование влияния строения молекул ПАВ на их поверхностную активность

Цель работы:

получение изотерм поверхностного натяжения и адсорбции для водных растворов ПАВ (алифатических спиртов); определение соотношения поверхностных активностей ПАВ в их гомологическом ряду; расчет толщины адсорбционного слоя и площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Адсорбционную способность ПАВ характеризуют величиной поверхностной активности g (см. ур. 1.25). Ее можно найти графически по экспериментальной изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ как значение тангенса (взятого с обратным знаком) угла наклона касательной, проведенной к кривой в точке пересечения с осью ординат (рис. 1.13). При малых концентрациях ПАВ в растворе на границе раздела «вода – воздух» формируются разреженные адсорбционные слои. В этом случае зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ является линейной и производная ($d\sigma/dc$) имеет постоянное значение.

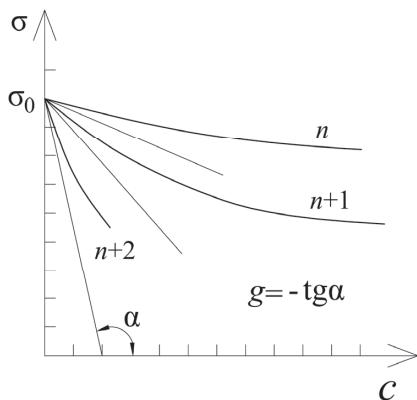


Рис. 1.13. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ с углеводородными радикалами, содержащими n , $n+1$, $n+2$ метиленовых групп

Величина g ПАВ прежде всего определяется длиной углеводородного радикала. Дюкло и Траубе экспериментально установили, что поверхностная активность в гомологических рядах жирных кислот, спиртов, аминов и других истинно растворимых ПАВ возрастает приблизительно в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на одну CH_2 -группу:

$$g_{n+1}/g_n \approx 3,2, \quad (1.64)$$

где n – число метиленовых групп в углеводородном радикале.

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

Ленгмюр дал теоретичное обоснование правилу Дюкло – Траубе. Поскольку углеводородные цепи не имеют сродства к воде и практически не гидратируются, они вытесняются из водной фазы. В результате молекулы ПАВ концентрируются на границе раздела «раствор – воздух» и определенным образом ориентируются на ней. Адсорбция молекул ПАВ протекает самопроизвольно, так как энергия Гиббса системы при этом уменьшается. Термодинамическая невыгодность нахождения углеводородных радикалов в водном растворе и стремление их к выходу на границу раздела фаз определяются числом CH_2 -звеньев в цепи. В гомологическом ряду ПАВ при удлинении неполярной части молекул на одну CH_2 -группу растворимость линейно падает, примерно в 3÷3,5 раза. В такое же число раз, но повышается адсорбционная активность молекул ПАВ. В соответствии с этим можно записать, что работа адсорбции W_{adc} в расчете на один моль молекул ПАВ, каждая из которых содержит n CH_2 -звеньев, равна

$$W_{\text{adc}} = -\Delta G = \phi N_A n, \quad (1.65)$$

где ϕ – работа адсорбции в расчете на одну CH_2 -группу.

При адсорбции из разбавленных растворов на основе уравнений Генри (1.27) и изотермы Вант-Гоффа получаем следующее выражение для константы Генри K_Γ :

$$K_\Gamma = \frac{A}{c} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{или} \quad K_\Gamma = \exp\left(\frac{\phi N_A n}{RT}\right). \quad (1.66)$$

Уравнение (1.66) показывает, что значение константы K_Γ с увеличением числа CH_2 -групп в молекуле ПАВ растет в кратное число раз. Для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ при условии постоянства концентрации и температуры можно записать:

$$K_{\Gamma(n)} = \exp\left(\frac{\phi N_A n}{RT}\right) \quad \text{и} \quad K_{\Gamma(n+1)} = \exp\left(\frac{\phi N_A (n+1)}{RT}\right). \quad (1.67)$$

Отсюда

$$K_{\Gamma(n+1)} / K_{\Gamma(n)} = \exp\left(\frac{\phi N_A}{RT}\right) = \text{const} \approx 3,2. \quad (1.68)$$

При малых концентрациях ПАВ в растворе абсолютная величина адсорбции A приблизительно равна гиббсовской адсорбции Γ . Поэтому при $c \rightarrow 0$, согласно уравнениям (1.24) и (1.27), имеем

$$g = RTK_{\Gamma}. \quad (1.69)$$

Тогда в соответствии с уравнением (1.68) получаем

$$g_{n+1}/g_n = \exp\left(\frac{\phi N_A}{RT}\right) = \text{const}. \quad (1.70)$$

Выражения (1.68) и (1.70) отражают правило Дюкло – Траубе. Они показывают, что отношение поверхностных активностей для соседних гомологов ПАВ является постоянной величиной, определяемой только работой ϕ , т.е. работой выхода одной CH_2 -группы из водной фазы в поверхностный слой, и температурой. При температуре 20°C эта константа равна 3,2. При повышении температуры ее значение уменьшается. Последнее обуславливается возрастанием десорбции молекул ПАВ при повышении температуры и снижением различия между поверхностной активностью гомологов.

По изотермам поверхностного натяжения и адсорбции можно определить некоторые параметры адсорбционных слоев, в частности площадь s_0 , занимаемую одной молекулой, и толщину поверхностного слоя δ . Для расчета величин s_0 и δ необходимо определить значение предельной адсорбции A_∞ (емкости монослоя). Предельную адсорбцию A_∞ находят по изотермам адсорбции $\Gamma = f(c)$, для построения которых вычисляют несколько значений $d\sigma/dc$. Для веществ с ярко выраженными поверхностно-активными свойствами величину абсолютной адсорбции A можно принять равной гиббсовской адсорбции Γ (в молях на 1 м^2 поверхности) в довольно широком интервале концентраций растворов. Максимальное значение Γ на изотерме гиббсовской адсорбции можно принять равным A_∞ .

Площадь s_0 , приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, вычисляют по уравнению

$$s_0 = \frac{1}{N_A A_\infty}. \quad (1.71)$$

Толщину адсорбционных слоев δ рассчитывают по формуле

$$\delta = \frac{A_\infty M}{\rho}, \quad (1.72)$$

где M – молярная масса ПАВ; ρ – плотность ПАВ.

Сопоставление вычисленных значений толщины слоя δ с длиной углеводородной цепи молекул ПАВ дает возможность определить их ориентацию в адсорбционном слое и оценить тип поверхностной пленки.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Установка для измерения поверхностного натяжения.
- Бюретки.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Фильтровальная бумага.
- 0,2М растворы пропилового, бутилового и пентилового спиртов.

Готовят 5 водных растворов пропилового, бутилового и пентилового спиртов разбавлением исходных растворов водой в соответствии с табл. 1.7.

С помощью установки, указанной преподавателем, определяют поверхностное натяжение приготовленных растворов (методику измерений см. в работе 1).

По полученным данным для каждого спирта строят изотермы поверхностного натяжения и по ним находят поверхностную активность $g = -(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$, а также значения $d\sigma/dc$ в нескольких точках изотерм. По уравнению (1.24) вычисляют значения Γ и строят изотермы адсорбции $\Gamma = f(c)$.

Таблица 1.7. *Составы образцов для определения поверхностного натяжения*

| | | | | | |
|-------------------------------------|-------|------|------|------|------|
| Объем исходного раствора спирта, мл | 3,2 | 6,3 | 12,5 | 19,0 | 25,0 |
| Объем добавляемой воды, мл | 21,8 | 18,7 | 12,5 | 6,0 | 0 |
| Концентрация раствора, моль/л | 0,025 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 |

Результаты расчета g , $d\sigma/dc$ и Γ для исследуемых спиртов записывают в таблицу (табл. 1.8).

Таблица 1.8. *Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции алифатических спиртов*

| Концентрация раствора, моль/л | Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$ | Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$, мДж/м ² | Поверхностная активность g , мДж·м/моль | $\frac{d\sigma}{dc}$, мДж·м/моль | Γ , моль/м ² |
|-------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| | | | | | |

Затем рассчитывают соотношение поверхностных активностей для соседних гомологов:

$$\frac{g_{C_4H_9OH}}{g_{C_3H_7OH}} \quad \text{и} \quad \frac{g_{C_5H_{11}OH}}{g_{C_4H_9OH}}.$$

По изотермам $\Gamma = f(c)$ определяют значения Γ_{\max} и, приняв, что для ПАВ $\Gamma_{\max} \approx A_{\infty}$, по уравнениям (1.71) и (1.72) рассчитывают s_0 и δ .

На основе полученных данных делают вывод об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Работа 6. Изучение адсорбции ПАВ из растворов на твердом адсорбенте

Цель работы:

получение изотерм поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе с воздухом; определение емкости адсорбционного монослоя на поверхности твердого адсорбента; вычисление удельной поверхности адсорбента.

Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной гидрофильной группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$ и др.) и неполярной гидрофобной группы – углеводородного радикала.

Такие дифильные молекулы, способные взаимодействовать одновременно с полярными и неполярными средами, самопроизвольно адсорбируются на границах раздела фаз, понижая энергию Гиббса поверхности (поверхностное натяжение) и образуя адсорбционный слой определенной структуры. В адсорбционных слоях молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды (воды), а гидрофобной частью – в сторону менее полярной фазы (воздуха, углеводородной жидкости). По мере заполнения поверхности раздела «вода – воздух» молекулами ПАВ поверхностное натяжение на этой границе снижается. В разреженных адсорбционных слоях молекулы ПАВ располагаются параллельно поверхности. Такое расположение ПАВ приводит к наибольшему экранированию молекул воды и обеспечивает минимальное поверхностное натяжение раствора.

С ростом концентрации раствора число молекул ПАВ в адсорбционном слое увеличивается. При некоторой концентрации раствора может образоваться предельно насыщенный адсорбционный слой, так называемый «частокот Ленгмюра». В этом случае поверхностный слой отвечает конденсированной пленке и поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными участками молекул ПАВ. Поверхностное натяжение растворов при этих концентрациях приближается к значению поверхностного натяжения самих поверхностно-активных веществ на границе с воздухом.

При введении твердых адсорбентов в растворы ПАВ молекулы ПАВ могут адсорбироваться и на границе жидкости с твердой фазой. Согласно правилу Ребиндера, в результате адсорбции ПАВ разность полярностей на границе раздела фаз уменьшается. Все полярные гидрофильные поверхности адсорбируют ПАВ из неполярных и слабополярных жидкостей. Неполярные адсорбенты, такие как уголь или некоторые полимерные материалы, наоборот, хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей.

На адсорбцию ПАВ из растворов существенное влияние оказывает также пористость адсорбента. Влияние пористости определяется соотношением размеров пор и молекул ПАВ. С уменьшением размеров пор адсорбция небольших молекул ПАВ, как правило, возрастает. Однако это наблюдается в тех случаях, когда молекулы ПАВ имеют размеры, позволяющие проникнуть в поры адсорбента.

По истечении определенного времени в системе «адсорбент – раствор ПАВ» устанавливается равновесие между количеством A молекул ПАВ, перешедших на поверхность адсорбента, и их объемной равновесной концентрацией c . Это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра (1.26), при этом емкость монослоя A_∞ отвечает предельной адсорбции. Для более точного определения величины A_∞ предпочтительнее использовать уравнение Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (1.73)$$

Графически зависимость $1/A = f(1/c)$ выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя. Тангенс угла наклона прямой позволяет найти константу адсорбционного равновесия K .

Величину адсорбции A для ПАВ обычно рассчитывают, определяя концентрацию раствора до и после адсорбции:

$$A \approx \Gamma = \frac{c_0 - c}{m} V, \quad (1.74)$$

где c_0 , c – начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе; m – масса адсорбента; V – объем раствора ПАВ с адсорбентом.

Разность концентраций поверхностно-активного вещества $c_0 - c$ можно определять по изменению поверхностного натяжения раствора.

Определив экспериментально емкость монослоя A_∞ , по формуле (1.30) можно рассчитать удельную поверхность адсорбента $s_{уд}$, т.е. поверхность, приходящуюся на единицу массы адсорбента. Для этого

необходимо знать площадь s_0 , занимаемую одной молекулой адсорбата в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз. Согласно исследованиям Ленгмюра и Гаркинса, площадь, занимаемая одной молекулой большинства одноосновных жирных кислот и спиртов, составляет $0,2 \div 0,3 \text{ нм}^2$.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Прибор для измерения поверхностного натяжения.
- Весы.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Воронки и фильтровальная бумага.
- Бюретки и пипетка емкостью 25 мл.
- Активный уголь или другой неполярный адсорбент.
- Раствор ПАВ, например 0,6М раствор бутилового спирта или 0,3М раствор изопентилового спирта.

Берут 6 навесок адсорбента (активного угля) по 1,5 г. Из исходного раствора ПАВ готовят путем разбавления 6 водных растворов в соответствии с табл. 1.9.

Таблица 1.9. *Составы образцов для определения адсорбции ПАВ*

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| Объем исходного раствора ПАВ, мл | 5 | 10 | 15 | 25 | 35 | 50 |
| Объем добавляемого растворителя (воды), мл | 45 | 40 | 35 | 25 | 15 | 0 |

Растворы ПАВ с помощью пипетки делят на две равные части (по 25 мл). Одну серию растворов используют для определения поверхностного натяжения и построения калибровочной изотермы $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$. Метод измерения поверхностного натяжения выбирается по указанию преподавателя (методики определения $\sigma_{\text{ж-г}}$ приведены в работе 1). Измерения начинают с растворов наименьшей концентрации.

В растворы второй серии вносят навески адсорбента (по одной в каждую колбу) и оставляют на $1 \div 1,5$ ч, периодически взбалтывая, для установления адсорбционного равновесия в системе. Затем растворы ПАВ отделяют от адсорбента путем фильтрования и тем же методом определяют значения поверхностного натяжения.

По результатам измерений $\sigma_{\text{ж-г}}$ растворов первой серии (до адсорбции) строят калибровочную кривую $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и по ней определя-

ют равновесные концентрации ПАВ после адсорбции. Для каждого раствора по формуле (1.74) рассчитывают значения A и строят изотерму адсорбции в координатах $A - c$.

Полученные результаты записывают в таблицу (табл. 1.10).

Таблица 1.10. *Результаты исследования адсорбции ПАВ на угле*

| Номер колбы | До адсорбции | | | После адсорбции | | | A , моль/г | $1/A$ | $1/c$ |
|-------------|----------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|-------|-------|
| | c_0 , моль/л | Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$ | $\sigma_{ж-г}$, мДж/м ² | Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$ | $\sigma_{ж-г}$, мДж/м ² | c , моль/л | | | |
| | | | | | | | | | |

Для определения величины A_∞ строят график зависимости $1/A = f(1/c)$. По найденному значению A_∞ рассчитывают удельную поверхность адсорбента $s_{уд}$ (для бутилового и изопентилового спиртов s_0 принимают равной 0,3 нм²).

Работа 7. Исследование адсорбции неэлектролитов из бинарных растворов на твердых поверхностях

Цель работы:

определение гиббсовской (избыточной) адсорбции на твердом адсорбенте из бинарных растворов; расчет гиббсовской адсорбции компонентов раствора по изменению состава раствора при адсорбции; построение изотерм избыточных величин адсорбции и их анализ.

При адсорбции из разбавленных растворов можно принять, что активность (концентрация) растворителя не меняется. При адсорбции из концентрированных растворов следует учитывать адсорбцию и растворителя, и растворенного вещества.

Об адсорбции из раствора обычно судят по изменению его состава, который определяют до и после адсорбции одним из аналитических методов. В концентрированных растворах неэлектролитов концентрацию компонентов удобнее выражать в мольных долях x .

Если твердый адсорбент массой m приводится в контакт с раствором, содержащим n_0 молей растворителя и растворенного вещества, то в результате адсорбции A_1 молей компонента 1 (растворитель) и A_2 молей компонента 2 (растворенное вещество) будут находиться в поверх-

ностном слое. Здесь A_1 и A_2 – числа молей, приходящиеся на единицу массы твердого сорбента. При равновесии в жидкой фазе остается n_1 и n_2 молей компонентов 1 и 2.

В условиях равновесия общее число молей в системе составит

$$n_0 = n_1 + n_2 + A_1 m + A_2 m. \quad (1.75)$$

Введем обозначения концентраций: x_{01} и x_{02} – мольные доли компонентов 1 и 2 в растворе до контакта с адсорбентом, которые составят:

$$x_{01} = \frac{x_1 + A_1 m}{n_0}, \quad x_{02} = \frac{n_2 + A_2 m}{n_0}, \quad (1.76)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли компонентов 1 и 2 в растворе после адсорбции (в условиях равновесия), равные:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = 1 - x_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (1.77)$$

Изменение мольной доли компонента 2 в растворе в результате адсорбции Δx_2 можно выразить следующим образом:

$$\Delta x_2 = x_{02} - x_2 = \frac{n_2 + A_2 m}{n_1 + n_2 + A_1 m + A_2 m} - \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{A_2 n_1 m - A_1 n_2 m}{(n_1 + n_2) n_0}. \quad (1.78)$$

Или

$$\frac{n_0 \Delta x_2}{m} = A_2 x_1 - A_1 x_2. \quad (1.79)$$

Левая часть уравнения (1.79) представляет собой выражение, по которому рассчитывают гиббсовскую адсорбцию, и поэтому

$$\Gamma_2 = \frac{n_0 \Delta x_2}{m} = A_2 x_1 - A_1 x_2. \quad (1.80)$$

Изотермы, соответствующие уравнению (1.80), называют изотермами состава. Для анализа уравнения (1.80) его удобно записать в виде

$$\Gamma_2 = x_1 x_2 (A_2 / x_2 - A_1 / x). \quad (1.81)$$

Если $A_2/x_2 > A_1/x_1$, то $\Gamma_2 > 0$, т.е. гиббсовская, или избыточная, адсорбция компонента 2 положительна, и наоборот, при $A_2/x_2 < A_1/x_1$ $\Gamma_2 < 0$, т.е. гиббсовская адсорбция компонента 2 отрицательна. Так как перед скобкой в уравнении (1.81) стоит произведение $x_1 x_2$, то кривая для гиббсовской адсорбции будет иметь максимум ($\Gamma_2 > 0$) или минимум ($\Gamma_2 < 0$).

Если $A_1/x_1 \cong A_2/x_2$, то возможно, что гиббсовская адсорбция одного из компонентов при малых концентрациях имеет один знак, а с ростом концентрации может изменить знак на обратный. В точке пересечения

изотермы с осью состава будет соблюдаться условие $A_1/x_1 = A_2/x_2$ или $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$, которое отвечает адсорбционной азеотропии, т. е. отсутствию разделения веществ.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Прибор для определения концентрации растворов по показателю преломления (интерферометр или рефрактометр).
- Мерные колбы емкостью 50 мл.
- Конические колбы с притертыми пробками емкостью 100 мл.
- Бюретки емкостью 50 мл, пипетки емкостью 25 мл.
- Адсорбент, например активный уголь.
- Взаимно смешивающиеся жидкости, например толуол – этанол.

В мерных колбах готовят 10 растворов двух жидкостей, изменяя соотношение компонентов от чистой жидкости 1 до чистой жидкости 2. Из приготовленных растворов отбирают пипеткой по 25 мл, переносят в конические колбы и прибавляют в каждую колбу определенную навеску сорбента, например 3 г активного угля на 25 мл раствора. Колбы закрывают притертыми пробками и оставляют на 1 ч, периодически помешивая содержимое для установления адсорбционного равновесия. В исходных растворах и в растворах после адсорбции определяют показатели преломления n_0^d и n_1^d .

Порядок расчета величины гиббсовской адсорбции компонента 2 следующий. Рассчитывают число молей каждого компонента n_{01} и n_{02} в исходных смесях, общее число молей обоих компонентов и мольные доли каждого компонента в исходных смесях до адсорбции x_{01} , x_{02} :

$$n_{01} = \frac{V_1 \rho_1}{M_1}, \quad n_{02} = \frac{V_2 \rho_2}{M_2}, \quad n_0 = n_{01} + n_{02}, \quad (1.82)$$

$$x_{01} = \frac{n_{01}}{n_{01} + n_{02}}, \quad x_{02} = \frac{n_{02}}{n_{01} + n_{02}}, \quad (1.83)$$

где V_1 , V_2 – объемы компонентов 1 или 2 в растворе, из которого шла адсорбция; ρ_1 , ρ_2 – плотности исходных компонентов (жидкостей); M_1 , M_2 – молярные массы компонентов 1 и 2.

По полученным данным строят калибровочный график – зависимость показателя преломления n_0^d бинарного раствора от его состава (мольной доли компонента 2).

По калибровочному графику определяют составы растворов после адсорбции, т.е. мольные доли x_1 и x_2 компонентов ($x_1 + x_2 = 1$).

Рассчитывают разность между мольными долями каждого компонента до и после адсорбции:

$$\Delta x_1 = x_{01} - x_1 \quad \text{и} \quad \Delta x_2 = x_{02} - x_2. \quad (1.84)$$

Знак при величине Δx указывает на отрицательную или положительную величину гиббсовской адсорбции.

По формуле (1.80) рассчитывают гиббсовскую адсорбцию и строят изотермы состава (изотермы гиббсовской адсорбции) в координатах $\Gamma_2 = f(x_2)$ или $\Gamma_1 = f(x_1)$. Анализируют полученные данные. Экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 1.11.

Таблица 1.11. *Данные для расчета гиббсовской адсорбции*

| Номер колбы | V_1 , мл | V_2 , мл | n_0^d | n_1^d | n_{01} | n_{02} | n_0 | x_{01} | x_{02} | x_2 | $\Delta x_2 = x_{02} - x_2$ | $\Gamma_2 = \frac{\Delta x_2 n_0}{m}$, моль/г |
|-------------|------------|------------|---------|---------|----------|----------|-------|----------|----------|-------|-----------------------------|------------------------------------------------|
| | | | | | | | | | | | | |

Работа 8. Определение удельной поверхности адсорбентов методом тепловой десорбции

Цель работы:

определение удельной поверхности адсорбента методом тепловой десорбции (БЭТ).

Газовая хроматография используется для решения таких физико-химических задач, как качественный и количественный анализ, определение коэффициентов распределения и активности, термодинамических функций распределения и адсорбции. Этот метод применяется также для определения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, наполнителей.

Наибольшее распространение для оценки величины $s_{уд}$ получили следующие хроматографические методы: метод, основанный на определении изотермы адсорбции по параметрам хроматографического пика; фронтальный метод, по которому величина адсорбции рассчитывается по площади, заключенной между концентрационными фронтами адсорбата и несорбирующегося газа; метод тепловой десорбции, в котором количество сорбирующегося вещества находится по количеству адсорбата, поступившему при нагревании из адсорбента в поток газ-носителя.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Хроматографическая установка.
- Секундомер.
- Адсорбент.
- Азот, гелий.

Блок-схема хроматографической установки, используемой для определения удельной поверхности адсорбентов методом тепловой десорбции, представлена на рис. 1.14.

Потоки гелия и азота из баллонов 1 и 2 подаются в определенном соотношении в смеситель 3, из которого газовая смесь поступает в сравнительную камеру детектора 6 и далее в колонку 8 с исследуемым адсорбентом, в которой при охлаждении происходит адсорбция азота. Из колонки газовая смесь поступает в измерительную камеру детектора 7. Детектор фиксирует изменение состава газовой смеси в результате адсорбции. Сигнал детектора поступает на самопишущий потенциометр 5 (или отображается на экране компьютера).

Объемная скорость газовой смеси должна быть постоянной при всех значениях объемной доли азота в смеси. Скорость подачи смеси контролируют на выходе из детектора пенным расходомером 4.

Условия хроматографирования: длина колонки 0,1 м; диаметр колонки 3 мм; скорость газового потока через колонку 30 мл/мин; начальное содержание азота в газовой смеси составляет 5 % (об.).

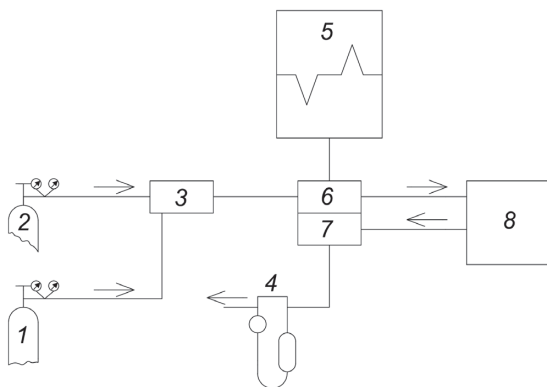


Рис. 1.14. Блок-схема хроматографической установки для определения удельной поверхности методом тепловой десорбции: 1, 2 – баллоны с газами; 3 – смеситель; 4 – пенный расходомер; 5 – потенциометр (экран компьютера); 6, 7 – камеры детектора; 8 – колонка.

Включают установку и с помощью редукторов на баллонах 1 и 2 устанавливают необходимую скорость подачи газовой смеси. При отсутствии охлаждения хроматографической колонки через сравнительную и измерительную камеры детектора проходит газовая смесь одина-

кового состава, поэтому вначале перо самопишущего потенциометра записывает «нулевую» линию (рис. 1.15).

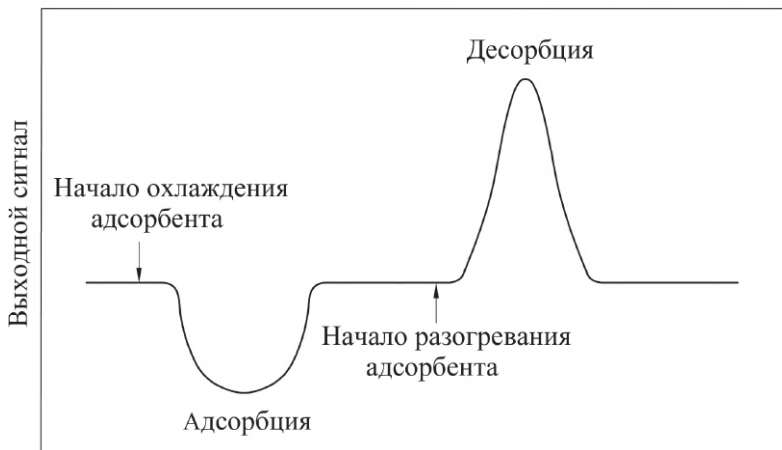


Рис. 1.15. Хроматограмма адсорбции и десорбции азота

Хроматографическую колонку с исследуемым адсорбентом помещают в сосуд Дьюара с жидким азотом, продолжая пропускать через нее газовую смесь. При охлаждении колонки в результате адсорбции азота и изменения состава газовой смеси перо потенциометра начинает отклоняться от «нулевой» линии. Смещение пера потенциометра происходит до тех пор, пока сорбент полностью не будет насыщен азотом при данной концентрации азота в газовой смеси. Равновесие считается установленным, когда перо самописца снова отмечает «нулевую» линию. Затем сосуд с жидким азотом удаляют, и происходит полная десорбция азота с поверхности адсорбента при комнатной температуре. При этом самописец вычерчивает кривую десорбции (рис. 1.15). Операции адсорбции и десорбции при данном составе газовой смеси повторяют несколько раз (для оценки воспроизводимости результатов).

Подобные операции проводят, меняя концентрацию азота в газовой смеси (через 5 %) в интервале 5÷25 % (об.). Количество азота, адсорбированное при каждой исходной концентрации азота в газовой смеси, определяют по площади пика на кривой десорбции, используя калибровочный график.

Для получения калибровочного графика «объем азота (мл) – площадь пика» проводят хроматографический анализ модельных азот-гелиевых смесей. Рассчитывают величину адсорбции A как отношение

сорбированного азота к массе сорбента в колонке.

Парциальное давление азота p , при котором проводилась адсорбция, находят по формуле

$$p = \frac{xp_0}{100}, \quad (1.85)$$

где x – содержание азота в газовой смеси, % (об.); p_0 – барометрическое давление.

Далее рассчитывают относительное давление азота p/p_s (где p_s – давление насыщенного пара азота). Строят изотерму адсорбции $A = f(p/p_s)$. Представляют эту изотерму в координатах линейной формы уравнения БЭТ:

$$\frac{p/p_s}{A(1 - p/p_s)} = \frac{C-1}{A_\infty C} + \frac{1}{A_\infty C} \frac{p}{p_s}. \quad (1.86)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует величине $1/A_\infty C$, а тангенс угла наклона этой прямой равен $(C-1)/A_\infty C$. Из этих данных рассчитывают значение A_∞ . Полученные результаты записывают в табл. 1.12.

Таблица 1.12. Экспериментальные и расчетные данные по определению удельной поверхности адсорбента методом тепловой десорбции

| x , % (об.) | p , Па | p/p_s | A , моль/кг | $\frac{p/p_s}{A(1 - p/p_s)}$ | A_∞ , моль/кг |
|---------------|----------|---------|------------------|------------------------------|-------------------------|
| | | | | | |

Найдя значение A_∞ , по уравнению (1.30) вычисляют удельную поверхность исследуемого адсорбента, приняв для азота $s_0 = 0,162 \text{ нм}^2$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что изучает коллоидная химия и каковы признаки ее объектов?
2. По каким признакам классифицируют объекты коллоидной химии? Приведите примеры дисперсных систем.
3. Какие поверхностные явления изучает коллоидная химия?
4. Какими параметрами характеризуют дисперсность (степень раздробленности) и какова взаимосвязь между ними?
5. Что такое поверхностное натяжение и в каких единицах оно измеряется?

6. Как зависит поверхностное натяжение от природы вещества, образующего поверхность (межмолекулярного взаимодействия)?

7. Какие методы используются для определения поверхностного натяжения жидкостей и твердых тел?

8. На чем основано измерение поверхностного натяжения жидкостей методом капиллярного поднятия?

9. На чем основано измерение поверхностного натяжения жидкостей методом наибольшего давления пузырька воздуха? Положительным или отрицательным будет избыточное давление в жидкости на границе с воздушным пузырьком?

10. На чем основано определение поверхностного натяжения методом отрыва кольца и сталагмометрическим методом?

11. Как и почему зависит поверхностное натяжение тел от температуры?

12. По какому уравнению можно рассчитать полную поверхностную энергию? Какие данные необходимы для такого расчета?

13. Как влияет температура на теплоту и энтропию образования единицы поверхности и на полную поверхностную энергию неассоциированных жидкостей?

14. Что называется адсорбцией и как количественно ее характеризуют?

15. Напишите фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и дайте определение избыточной адсорбции.

16. Каково соотношение между избыточной Γ и абсолютной адсорбциями A ? В каких случаях можно принять $A \cong \Gamma$? Что такое отрицательная гиббсовская адсорбция?

17. Что такое поверхностная активность? Какие вещества называются поверхностно-активными?

18. Что называют адгезией и смачиванием? Какие параметры используют для их количественной характеристики?

19. Покажите взаимосвязь между адгезией и способностью жидкости смачивать твердую поверхность. В чем состоит различие между явлениями адгезии и смачивания?

20. Как влияет природа твердого тела и жидкости (межмолекулярное взаимодействие в них) на смачивание и адгезию?

21. Дайте характеристику и приведите примеры гидрофильных и гидрофобных поверхностей. Как можно повлиять на смачивание поверхности?

22. Чем обусловлено улучшение смачивания водой гидрофобных поверхностей при введении в нее поверхностно-активных веществ?

23. Что такое углы натекания и оттекания и как по ним можно найти равновесный краевой угол?

24. Как влияет неоднородность и шероховатость твердых поверхностей на их смачивание и адгезию?

25. Что такое коэффициент Гаркинса? Каковы условия растекания жидкостей?

26. Как влияет кривизна поверхности и природа жидкости на ее внутреннее давление? Каковы причины поднятия (опускания) жидкостей в капиллярах?

27. Чем обусловлена сферическая форма капель жидкости в условиях невесомости?

28. Как влияет дисперсность вещества на его реакционную способность, давление пара, растворимость, константу равновесия химических реакций?

29. Почему в капиллярах пар конденсируется при давлениях более низких, чем на плоской поверхности?

30. Как влияет электрический потенциал на поверхностное натяжение тел? Какими уравнениями выражается взаимосвязь между этими параметрами?

31. Какие количественные характеристики двойного электрического слоя можно определить по электрокапиллярным кривым?

32. Как влияют поверхностно-активные анионы и катионы на потенциал нулевого заряда?

33. Как изменится вид электрокапиллярной кривой по мере увеличения концентрации индифферентного электролита и чем это обусловлено?

34. Дайте определение понятия адсорбции. Что такое изотерма, изостера и изопикна адсорбции?

35. При каких условиях соблюдается при адсорбции закон Генри? Каков физический смысл константы Генри?

36. Напишите уравнение изотермы адсорбции теории Ленгмюра. Объясните физический смысл входящих в него величин. При каких условиях это уравнение применимо?

37. Чем отличаются константы адсорбции в уравнениях Ленгмюра и Генри и какова взаимосвязь между ними?

38. Как определяют константы уравнения Ленгмюра? Какие термодинамические и геометрические характеристики можно рассчитать, зная эти константы?

39. Объясните физический смысл констант уравнения БЭТ. При каких условиях это уравнение выполняется?

40. Как определяют константы уравнения БЭТ? Для чего применяют это уравнение?

41. Какие адсорбаты используют при определении удельной поверхности адсорбентов методом БЭТ и при каких условиях проводят измерения?

42. Применительно к каким адсорбентам адсорбция описывается теорией капиллярной конденсации?

43. Как рассчитываются кривые распределения пор по размерам из данных капиллярной конденсации и каково их назначение?

44. Каковы особенности характеристической кривой адсорбента? Что означает аффинность характеристических кривых?

45. Каковы особенности адсорбции на микропористых адсорбентах и какая теория используется для описания адсорбции на этих сорбентах?

46. Как определить общий объем пор у микропористого адсорбента?

47. Чем отличается адсорбция из растворов от адсорбции газов и паров? Какие уравнения используют для описания изотермы обменной молекулярной адсорбции из растворов?

48. Какие уравнения описывают зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от их концентрации? При каких условиях они применимы?

49. Какие факторы влияют на агрегатное состояние адсорбционных слоев молекул ПАВ?

50. Какие уравнения состояния используют для газообразных адсорбционных пленок? Как в них учитываются собственные размеры молекул и взаимодействие между ними?

51. Как рассчитать толщину адсорбционного слоя и «посадочную» площадку молекул ПАВ, зная зависимость поверхностного натяжения от состава раствора?

52. Расскажите об ориентации молекул алифатических спиртов (или кислот) при адсорбции их из водных растворов на активном угле. Чем определяется площадь молекулы в адсорбционном слое?

53. Сформулируйте правило Дюкло – Траубе и поясните его физический смысл. При каком строении поверхностных пленок соблюдается это правило? В чем заключается обратимость этого правила?

54. Покажите взаимосвязь между константой адсорбции Генри и поверхностной активностью.

55. Что представляют собой ионообменные адсорбенты? Укажите их классификацию по основности, методы получения.

56. Что называют полной и динамической обменной емкостью ионита и как их определяют?

57. Чем обусловлено медленное установление равновесного состояния при обмене ионов между ионообменной смолой и раствором?

58. Рассмотрите процесс обессоливания воды с помощью катионитов и анионитов на примере удаления солей MgSO_4 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Определите энергию Гиббса G_s поверхности капель водяного тумана массой $m = 4$ г при 293 К, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,7$ мДж/м², плотность воды $\rho = 0,998$ г/см³, дисперсность частиц $D = 50$ мкм⁻¹.

Решение. Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению (1.1):

$$G_s = \sigma s.$$

Связь между удельной поверхностью s_{yd} , площадью поверхности капель s , объемом дисперсной фазы V и дисперсностью D выражается соотношением (1.3):

$$s_{yd} = \frac{s}{V} = 6D.$$

Отсюда площадь поверхности капель тумана составляет:

$$s = 6DV = 6D \frac{m}{\rho}$$

и

$$G_s = 6D \frac{m}{\rho} s = 6 \cdot 50 \cdot 10^7 \cdot \frac{4 \cdot 10^{-3}}{998} \cdot 0,0727 = 87,41 \text{ Дж.}$$

. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 20 % мас. и дисперсностью $D = 2$ мкм⁻¹ при температуре 313 К. Плотность бензола при этой температуре $\rho = 0,858$ г/см³, поверхностное натяжение $\sigma = 32,0$ мДж/м², температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma/dT = -0,13$ мДж/(м²·К).

Решение. Полная поверхностная энергия U_s рассчитывается по уравнению Гиббса – Гельмгольца (1.8):

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

Площадь поверхности s каплей бензола 20%-ной эмульсии массой $m=5$ г составляет:

$$s = 6DV = 6D \frac{m}{\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^6 \cdot 0,2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{858} = 13,99 \text{ м}^2.$$

Отсюда

$$U_s = (32,0 \cdot 10^{-3} + 0,13 \cdot 10^{-3} \cdot 313) \cdot 13,99 = 1,02 \text{ Дж}.$$

3. Рассчитайте давление насыщенных паров p над каплями воды с дисперсностью $D = 0,1 \text{ нм}^{-1}$ при температуре 293 К. Давление паров воды над плоской поверхностью при этой температуре $p_s = 2338 \text{ Па}$, плотность воды $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,7 \text{ мДж/м}^2$.

Решение. Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара выражается уравнением Кельвина (1.13). Для сферических капель имеем

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} = \frac{2\sigma V_m 2D}{RT \rho} = \frac{2 \cdot 0,0727 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^8}{8,31 \cdot 293 \cdot 998} = 0,21.$$

Отсюда

$$p/p_s = 1,23 \text{ и } p = 1,23 \cdot 2338 = 2875 \text{ Па}.$$

4. Две вертикальные параллельные пластинки частично погружены в жидкость на расстоянии $d = 1 \text{ мм}$ друг от друга. Угол смачивания θ пластинок жидкостью составляет 30° . Поверхностное натяжение жидкости $\sigma = 65 \text{ мДж/м}^2$, разность плотностей жидкости и воздуха $\Delta\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

Рассчитайте избыточное давление в жидкости и силу взаимного притяжения пластинок, если их размеры составляют $5 \times 5 \text{ см}$.

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

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

При смачивании поверхности пластинок отрицательная кривизна мениска вызывает уменьшение внутреннего давления в жидкости, что приводит к ее поднятию между пластинками по сравнению с основным уровнем жидкости и появлению силы, прижимающей пластины ($F < 0$).

Высота поднятия жидкости, согласно уравнению Жюрена, равна

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{d \Delta \rho g} = \frac{2 \cdot 65 \cdot 10^{-3} \cdot 0,87}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 \cdot 9,8} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 1,15 \text{ см}.$$

Следовательно,

$$F = \Delta p s = -113,1 \cdot 0,05 \cdot 0,0115 = -0,065 \text{ Н} = -6,5 \cdot 10^{-2} \text{ Н}.$$

Такую силу надо приложить к пластинкам перпендикулярно их поверхности, чтобы оторвать друг от друга.

5. В воздухе, содержащем пары воды, образуется туман при температуре 278 К (коэффициент пересыщения γ равен 4,21). Рассчитайте критический размер ядер конденсации и число молекул, содержащихся в них, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 74,9 \text{ мДж/м}^2$, а ее молярный объем $V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение. Радиус r равновесного зародыша в зависимости от коэффициента пересыщения системы γ определяется по уравнению Кельвина (1.13):

$$\ln \frac{p}{p_s} = \ln \gamma = \frac{2\sigma V_m}{RT r}.$$

Отсюда:

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \gamma} = \frac{2 \cdot 74,9 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 278 \cdot \ln 4,21} = 8,12 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,812 \text{ нм}.$$

Число молекул n в одном зародыше составит

$$n = \frac{V_{\text{ядр}} N_A}{V_m} = \frac{4 \cdot 3,14 (8,12 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} = 74.$$

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

Решение. Выражение для работы адгезии через краевой угол дается уравнением Дюпре – Юнга (1.17):

$$W_a = \sigma_{\text{ж-с}} (1 + \cos \theta) = 475 (1 + \cos 130^\circ) = 475 \cdot (1 - 0,64) = 171 \text{ мДж/м}^2.$$

Коэффициент растекания рассчитывают по соотношению $f = W_a - W_k$, где $W_k = 2\sigma_{\text{Hg}}$ представляет работу когезии; $f = 171 - 2 \cdot 475 = -779 \text{ мДж/м}^2$. Так как $f < 0$, то растекания не происходит.

7. Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на TiO_2 при 75 К:

| | | | | | |
|------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| $p \cdot 10^{-2}$, Па | 60,94 | 116,41 | 169,84 | 218,65 | 272,25 |
| A , моль/кг | 0,367 | 0,417 | 0,467 | 0,512 | 0,567 |

Постройте график, соответствующий линейной форме уравнения БЭТ. Найдите константы A_∞ и C . Рассчитайте удельную поверхность ад-

сорбента. Давление насыщенного пара азота при указанной температуре $p_s = 78,3 \cdot 10^3$ Па; площадь, занимаемая одной молекулой азота в адсорбционном слое, $s_0 = 0,16$ нм².

Решение. Уравнение БЭТ в линейной форме (1.86) имеет вид

$$\frac{p/p_s}{A(1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \cdot \frac{p}{p_s}.$$

Вначале рассчитывают значения p/p_s и $\frac{p/p_s}{A(1 - p/p_s)}$:

| p/p_s | 0,078 | 0,149 | 0,217 | 0,279 | 0,348 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\frac{p/p_s}{A(1 - p/p_s)}$ | 0,219 | 0,420 | 0,593 | 0,756 | 0,941 |

По этим данным строят график в координатах уравнения БЭТ в линейной форме (рис. 1.16). Из графика находят отрезок, отсекаемый на оси ординат a , и тангенс угла наклона прямой:

$$a = \frac{1}{A_\infty C} = 0,027; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{A_\infty C} = 2,61.$$

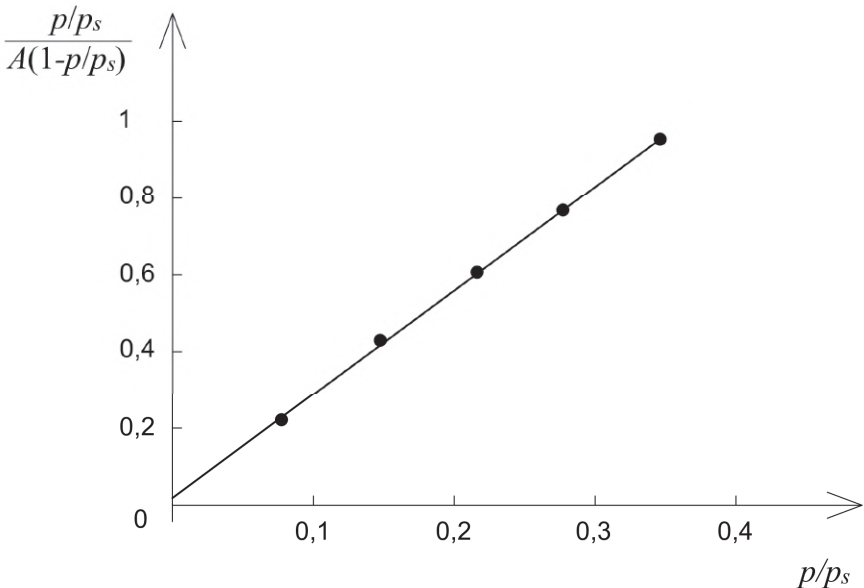


Рис. 1.16. Изотерма адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Откуда $A_{\infty} = 37,9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; $C = 97,7$. Удельную поверхность адсорбента рассчитывают по уравнению (1.30):

$$S_{y\partial} = A_{\infty} N_{As0} = 37,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 36,51 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

8. Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по размерам для активного угля, пользуясь экспериментальными данными капиллярной конденсации паров бензола при 293 К:

| $p \cdot 10^2, \text{ Па}$ | 19,8 | 29,9 | 39,8 | 59,6 | 79,7 | 89,4 | 98,3 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| A, моль/кг | | | | | | | |
| Изотерма адсорбции | 4,5 | 5,4 | 6,5 | 10,2 | 14,4 | 17,0 | 20,0 |
| Изотерма десорбции | 4,5 | 6,0 | 9,0 | 13,9 | 17,5 | 19,0 | 20,0 |

При этой температуре для бензола молярный объем $V_m = 89 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, поверхностное натяжение $\sigma = 28,9$ мДж/м², давление насыщенного пара $p_s = 99,3 \cdot 10^2$ Па.

Решение. Для расчета интегральной кривой распределения пор по размерам используют кривую десорбции. Радиус пор рассчитывают по уравнению Кельвина (1.14):

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p_s / p)}.$$

Объем пор адсорбента V_n , приходящийся на единицу массы адсорбента и заполненный при данном равновесном давлении адсорбата, находят из соотношения

$$V_n = A \cdot V_m.$$

Результаты расчетов приведены ниже в таблице:

| p_s/p | 5,01 | 3,32 | 2,49 | 1,67 | 1,25 | 1,11 | 1,01 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $\ln(p_s/p)$ | 1,61 | 1,20 | 0,91 | 0,51 | 0,22 | 0,10 | 0,01 |
| r , нм | 1,31 | 1,76 | 2,32 | 4,14 | 9,59 | 21,1 | 211,1 |
| $V_n \cdot 10^4$, м ³ /кг | 4,01 | 5,34 | 8,01 | 12,4 | 15,6 | 16,9 | 17,8 |
| $V_n/V_{n,\text{макс}}$, % | 22,5 | 30,0 | 45,0 | 69,7 | 87,6 | 94,9 | 100 |

Интегральная кривая распределения, построенная на этим данным, приведена на рис. 1.17.

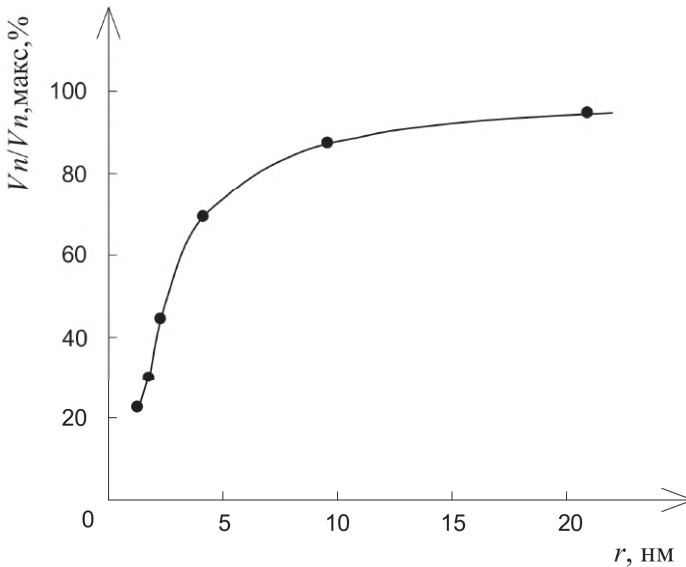


Рис. 1.17. Интегральная кривая распределения пор по радиусам для активного угля

9. Рассчитайте изостерическую теплоту адсорбции этана на поверхности графитированной сажи по следующим данным:

| | | | | |
|----------|-------|------|------|------|
| p , Па | 251,2 | 89,9 | 33,1 | 12,6 |
| T , К | 200 | 182 | 165 | 154 |

Решение. Для расчета дифференциальной (изостерической) теплоты адсорбции используем уравнение (1.32):

$$\ln p = -\frac{q}{RT} + C_1,$$

где $q = -\Delta H$ – изостерическая теплота адсорбции; C_1 – постоянная интегрирования.

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

| | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|
| $\ln p$ | 5,52 | 4,50 | 3,50 | 2,53 |
| $(1/T) \cdot 10^3$, К ⁻¹ | 5,00 | 5,49 | 6,02 | 6,49 |

Строим график зависимости $\ln p$ от $1/T$ (рис. 1.18) и определяем тангенс угла наклона прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{q}{R} = 2,01 \cdot 10^3.$$

Таким образом, $q = -\operatorname{tg} \alpha \cdot R = 2,01 \cdot 10^3 \cdot 8,31 = 16,7 \cdot 10^3$ Дж/моль.

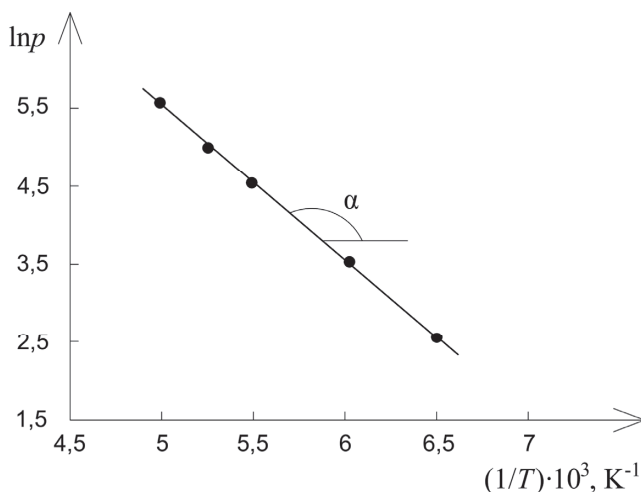


Рис. 1.18. К определению изостерической теплоты адсорбции этана на поверхности графитированной сажи

10. Ниже приведены данные об адсорбции азота на активированном угле:

| | | | | | |
|---------------|------|------|-------|------|------|
| p/p_s | 0,01 | 0,05 | 0,088 | 0,15 | 0,20 |
| A , моль/кг | 1,87 | 2,18 | 2,23 | 2,30 | 2,33 |

Определите объем микропор V (м³/кг), если молярный объем жидкого азота равен $V = 34,6 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Решение. Для расчета объема пор необходимо определить константу A_0 уравнения Дубинина – Радушкевича, которое является частным случаем общего уравнения теории объемного заполнения микропор (1.33) при $n = 2$:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^2 T^2}{\beta^2 E^2} [\ln(p_s / p)]^2.$$

Для построения графика в координатах уравнения Дубинина – Радушкевича рассчитываем значения $\ln A$ и $(\ln p_s / p)^2$:

| | | | | | |
|-------------------|-------|------|------|------|------|
| $(\ln p_s / p)^2$ | 21,20 | 8,97 | 5,88 | 3,59 | 2,59 |
| $\ln A$ | 0,62 | 0,78 | 0,80 | 0,84 | 0,85 |

Затем строим график в координатах $\ln A = f[(\ln p_s / p)^2]$ (рис.

1.19) и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим:

$$\ln A_0 = 0,88 \text{ и } A_0 = 2,41 \text{ моль/кг.}$$

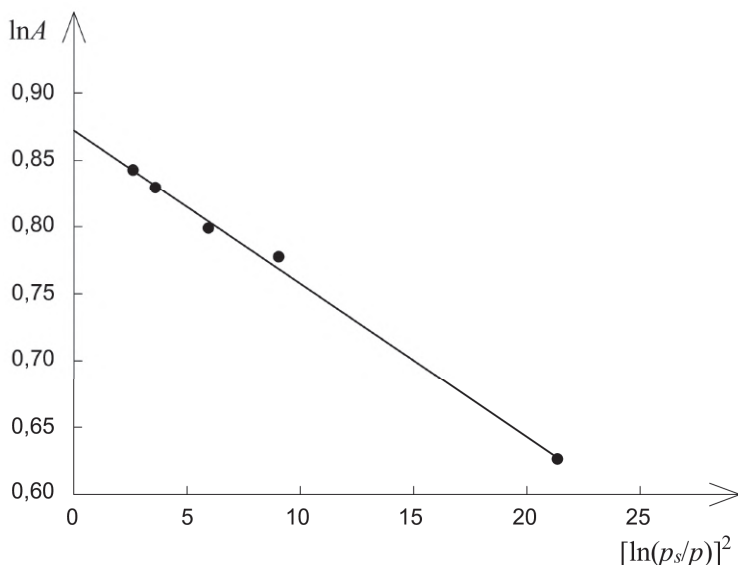


Рис. 1.19. Изотерма адсорбции азота в координатах уравнения Дубинина – Радускевича

Значение A_0 позволяет рассчитать объем микропор в 1 кг адсорбента (пористость):

$$V_0 = A_0 V_m = 2,41 \cdot 34,6 \cdot 10^{-6} = 8,34 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

11. Адсорбция растворенного в воде ПАВ на межфазной поверхности «ртуть – вода» подчиняется уравнению Ленгмюра. При концентрации ПАВ 0,2 моль/л степень заполнения поверхности $\theta = 0,5$. Рассчитайте поверхностное натяжение ртути на границе с раствором при 298 К и концентрации ПАВ в растворе 0,1 моль/л. Предельное значение площади, занимаемой молекулой ПАВ на поверхности, $s_0 = 0,20 \text{ нм}^2$, поверхностное натяжение ртути на границе с водой равно $0,373 \text{ Дж/м}^2$.

Решение. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ выражается уравнением Шишковского (1.36):

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 + Kc).$$

Константу равновесия K определяем из уравнения Ленгмюра (1.26):

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc}.$$

Откуда

$$K = \frac{\theta}{c(1-\theta)} = \frac{0,5}{0,2 \cdot 0,5} = 5 \text{ л/моль.}$$

Ёмкость монослоя A_∞ находим из соотношения:

$$A_\infty = \frac{1}{s_0 N_A} = \frac{1}{20 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Зная K и A_∞ , по уравнению (1.36) рассчитываем поверхностное натяжение ртути на границе с раствором:

$$\begin{aligned} \sigma &= 0,373 - 8,3 \cdot 10^{-6} \cdot 8,31 \cdot 298 \ln(1+5 \cdot 0,1) = \\ &= 0,373 - 2,05 \cdot 10^{-2} \cdot \ln 1,5 = 0,365 \text{ Дж/м}^2. \end{aligned}$$

12. Рассчитайте по уравнению Ленгмюра адсорбцию ПАВ из раствора с концентрацией 0,3 моль/л на поверхности раздела «раствор – воздух» при 298 К, если поверхностное натяжение этого раствора равно 55,60 мДж/м², поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м², а константа уравнения Ленгмюра $K = 6,67$ л/моль.

Решение. Используя уравнение Шишковского (1.36), рассчитываем величину ёмкости монослоя:

$$A_\infty = \frac{\sigma_0 - \sigma}{RT \ln(1 + Kc)} = \frac{(71,96 - 55,60) \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 298 \cdot \ln(1 + 6,67 \cdot 0,3)} = 6,01 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Далее по уравнению Ленгмюра (1.26) рассчитываем величину адсорбции:

$$A = A_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} = 6,01 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{6,67 \cdot 0,3}{1 + 6,67 \cdot 0,3} = 4,00 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

13. Полистирольный сульфокатионит в H^+ -форме массой $m = 1$ г внесли в раствор KCl с исходной концентрацией $c_0 = 100$ экв/м³ объёмом $V = 50$ мл и смесь выдержали до установления равновесия. Рассчитайте равновесную концентрацию калия в ионите, если константа ионообменного равновесия $K_{\text{K}^+/\text{H}^+} = 2,5$, а полная обменная ёмкость катионита ПОЕ = 5 экв/кг.

Решение. Запишем выражение для константы ионообменного равновесия (1.41) для реакции ионного обмена $\bar{\text{H}}^+ + \text{K}^+ \rightleftharpoons \bar{\text{K}}^+ + \text{H}^+$:

$$K_{\text{K}^+/\text{H}^+} = \frac{[\bar{\text{K}}^+][\text{H}^+]}{[\text{K}^+][\bar{\text{H}}^+]},$$

где $[\bar{K}^+]$, $[\bar{H}^+]$ – концентрации ионов в ионите; $[K^+]$, $[H^+]$ – концентрации ионов в растворе.

Обозначим искомую концентрацию ионов калия $[\bar{K}^+]$ через x . В смоле (катионите) ионы H^+ обмениваются на эквивалентное количество ионов K^+ , а суммарное содержание ионов сохраняется равным ПОЕ. Поэтому

$$[\bar{H}^+] = \text{ПОЕ} - [\bar{K}^+] = 5 - x.$$

Равновесная концентрация ионов H^+ в растворе, появляющихся в результате вытеснения их из ионита, равна

$$[\bar{H}^+] = \frac{[\bar{K}^+]m}{V} = x \frac{m}{V} = \frac{10^{-3}x}{5 \cdot 10^{-5}} = 20x.$$

При этом равновесная концентрация ионов K^+ в растворе составляет

$$[K^+] = c_0 - [H^+] = 100 - 20 \cdot x.$$

Полученные выражения для равновесных концентраций ионов подставим в уравнение константы ионообменного равновесия:

$$2,5 = \frac{x(20x)}{(100 - 20x) \cdot (5 - x)}.$$

После преобразований получаем квадратное уравнение:

$$3x^2 - 50x + 125 = 0.$$

Решение этого квадратного уравнения дает два корня:

$$x_1 = \frac{50 + \sqrt{50^2 - 4 \cdot 3 \cdot 125}}{2 \cdot 3} = 13,6, \quad x_2 = \frac{50 - \sqrt{50^2 - 4 \cdot 3 \cdot 125}}{2 \cdot 3} = 3,06.$$

Значение x_1 намного больше ПОЕ, что противоречит физическому смыслу. Следовательно, $[\bar{K}^+] = x_2 = 3,06$ экв/кг.

ЗАДАЧИ

Численные значения параметров, необходимые для решения задач, но отсутствующие в их описаниях, можно найти в таблицах приложения, приведенных в конце пособия (или в иных справочниках)

1. Определите поверхностную энергию 5 г тумана воды при температуре 25°C, если дисперсность частиц составляет 60 мкм⁻¹.

2. Эмульсии приготовлены диспергированием навесок органических жидкостей массой m в воде при 20°C. Рассчитайте поверхностную энергию эмульсии, используя приведенные ниже данные (σ – межфазное натяжение; r – радиус капель органической жидкости):

| № варианта | Жидкость | σ , мДж/м ² | m , г | r , мкм |
|------------|----------|-------------------------------|---------|-----------|
| 1 | Анилин | 5,80 | 5 | 10 |
| 2 | | | 10 | 25 |
| 3 | | | 20 | 40 |
| 4 | | | 100 | 70 |
| 5 | Бензол | 35,04 | 15 | 20 |
| 6 | | | 30 | 35 |
| 7 | | | 40 | 50 |
| 8 | | | 80 | 80 |
| 9 | Гексан | 50,8 | 25 | 10 |
| 10 | | | 30 | 30 |
| 11 | | | 50 | 75 |
| 12 | | | 90 | 90 |
| 13 | Гептан | 51,2 | 5 | 25 |
| 14 | | | 40 | 45 |
| 15 | | | 60 | 60 |
| 16 | | | 75 | 90 |
| 17 | Октан | 51,7 | 10 | 15 |
| 18 | | | 30 | 25 |
| 19 | | | 45 | 40 |
| 20 | | | 70 | 50 |
| 21 | Толуол | 36,2 | 25 | 10 |
| 22 | | | 50 | 20 |
| 23 | | | 75 | 55 |
| 24 | | | 100 | 75 |

3. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом 3,5 см³. Определите, на сколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла 10 мкм⁻¹. Поверхностное натяжение ртути примите равным 0,475 Дж/м².

4. Определите поверхностное натяжение бензола при 293, 313 и 343 К. Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола составляет 66,9 мДж/м². Температурный коэффициент $d\sigma / dT = -0,13$ мДж/(м²·К).

5. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде концентрации 15 % мас. и дисперсностью 3 мкм⁻¹ при температуре 313 К. Температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma / dT = -0,13$ мДж/(м²·К).

6. Эмульсии приготовлены диспергированием образцов органических жидкостей в воде при 20⁰С. Данные о массе эмульсии m , концентрации дисперсной фазы ω , а также о межфазном натяжении $\sigma_{ж-ж}$ на границе «вода – органическая жидкость» приведены ниже в таблице:

| № варианта | Жидкость | $\sigma_{ж-ж}$, мДж/м ² | m , г | ω , % мас. |
|------------|----------|----------------------------------------|---------|-------------------|
| 1 | Анилин | 5,80 | 30 | 10 |
| 2 | | | | 15 |
| 3 | | | | 5 |
| 4 | | | | 10 |
| 5 | Бензол | 35,04 | 40 | 20 |
| 6 | | | | 5 |
| 7 | | | | 10 |
| 8 | | | | 30 |
| 9 | Гексан | 50,8 | 25 | 5 |
| 10 | | | | 10 |
| 11 | | | | 15 |
| 12 | | | | 20 |
| 13 | Гептан | 51,2 | 50 | 25 |
| 14 | | | | 5 |
| 15 | | | | 10 |
| 16 | | | | 35 |
| 17 | Октан | 51,7 | 50 | 20 |
| 18 | | | | 30 |
| 19 | | | | 40 |
| 20 | | | | 45 |
| 21 | Толуол | 36,2 | 80 | 10 |
| 22 | | | | 15 |
| 23 | | | | 20 |
| 24 | | | | 25 |

Примите, что дисперсность капель в каждом из вариантов составляет: 0,02; 0,05; 0,10; 0,25; 0,5 и 1 мкм⁻¹. Рассчитайте поверхностную энергию эмульсий разной дисперсности и постройте график ее зависимости от радиуса капель.

7. Рассчитайте поверхностную энергию (энергию Гиббса поверхности) и полную поверхностную энергию 100 г тумана воды при температуре 10 и 20⁰С, если диаметр капель равен 30 нм.

8. Рассчитайте и постройте температурные зависимости полной поверхностной энергии, энтропии и теплоты образования единицы поверхности воды для следующих интервалов температуры: 1) 10–25⁰С; 2) 25–40⁰С; 3) 15–40⁰С; 4) 20–60⁰С.

9. Рассчитайте и постройте графики зависимостей полной поверхностной энергии, энтропии и теплоты образования единицы поверхности жидкости для интервалов температур, указанных ниже:

| № варианта | Жидкость | Интервал температур, °C | № варианта | Жидкость | Интервал температур, °C |
|------------|-----------|-------------------------|------------|--------------------|-------------------------|
| 1 | Анилин | 10–25 | 29 | Муравьиная кислота | 10–25 |
| 2 | | 25–40 | 30 | | 25–40 |
| 3 | | 15–30 | 31 | | 15–30 |
| 4 | | 30–45 | 32 | | 30–45 |
| 5 | Ацетон | 10–25 | 33 | Октан | 10–25 |
| 6 | | 25–40 | 34 | | 25–40 |
| 7 | | 15–30 | 35 | | 15–30 |
| 8 | | 30–45 | 36 | | 30–45 |
| 9 | Бензол | 10–25 | 37 | Хлорбензол | 10–25 |
| 10 | | 25–40 | 38 | | 25–40 |
| 11 | | 15–30 | 39 | | 15–30 |
| 12 | | 30–45 | 40 | | 30–45 |
| 13 | Бутанол–1 | 10–50 | 41 | Хлороформ | 10–25 |
| 14 | | 20–45 | 42 | | 25–40 |
| 15 | | 10–35 | 43 | | 15–30 |
| 16 | | 25–50 | 44 | | 30–45 |
| 17 | Гексан | 10–25 | 45 | Толуол | 10–25 |
| 18 | | 25–40 | 46 | | 25–40 |
| 19 | | 15–30 | 47 | | 15–30 |
| 20 | | 30–45 | 48 | | 30–45 |
| 21 | Гептан | 10–25 | 49 | Уксусная кислота | 10–25 |
| 22 | | 25–40 | 50 | | 25–40 |
| 23 | | 15–30 | 51 | | 15–30 |
| 24 | | 30–45 | 52 | | 30–45 |
| 25 | Метанол | 10–25 | 53 | Этанол | 10–25 |
| 26 | | 25–40 | 54 | | 25–40 |
| 27 | | 15–30 | 55 | | 15–30 |
| 28 | | 30–45 | 56 | | 30–45 |

10. Рассчитайте и постройте графики зависимостей поверхностного натяжения, полной поверхностной энергии и теплоты образования единицы поверхности от температуры, изменяющейся от 10 до 50°C, для следующих пар органических жидкостей: 1) этанол, гексан; 2) пропанол-1, толуол; 3) пропанол-2, хлороформ; 4) бутанол-1, четыреххлористый углерод; 5) пентанол-1, хлорбензол; 6) ацетон, толуол; 7) уксусная кислота, нитробензол; 8) гексанол-1, гексан.

11. Ниже приведены экспериментально найденные зависимости поверхностного натяжения (мДж/м^2) от температуры для расплавов ряда металлов (за стандартную принята температура плавления в $^{\circ}\text{C}$):

- 1) германий $\sigma = 616 - 0,09(t - 936)$;
- 2) свинец $\sigma = 460 - 0,12(t - 327)$;
- 3) висмут $\sigma = 371 - 0,08(t - 271)$;
- 4) олово $\sigma = 540 - 0,07(t - 232)$;
- 5) индий $\sigma = 559 - 0,09(t - 156)$.

Рассчитайте и постройте графики температурной зависимости поверхностного натяжения, полной поверхностной энергии и теплоты образования единицы поверхности для температур, превышающих температуру плавления указанных металлов на 30, 60, 90, 120 и 150°C .

12. Используя нижеприведенные данные, рассчитайте работу адгезии жидкости к поверхности указанного твердого тела и коэффициент растекания при температуре 20°C :

| № варианта | Жидкость | Материал пластин | θ , град |
|------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 1 | Вода | Фторопласт | 108 |
| 2 | Глицерин | Фторопласт | 100 |
| 3 | Трикрезилфосфат | Фторопласт | 75 |
| 4 | Бензол | Фторопласт | 46 |
| 5 | Вода | Графит | 86 |
| 6 | Ртуть | Стекло | 130 |
| 7 | Вода | Золото | 66 |
| 8 | Вода | Парафин | 110 |
| 9 | Вода | Малахит | 17 |
| 10 | Вода | Тальк | 69 |
| 11 | Толуол | Стекло | 0 |
| 12 | Пропанол-1 | Стекло | 0 |

Примите, что поверхностное натяжение глицерина, трикрезилфосфата и ртути при указанной температуре составляет соответственно 63,20, 40,90 и 470 мДж/м^2 .

13. Ниже приведены данные о влиянии концентрации катионного ПАВ $c_{\text{ПАВ}}$ на поверхностное натяжение водного раствора $\sigma_{\text{ж-г}}$ и на краевой угол θ при смачивании этим раствором чистой поверхности стекла и поверхности стекла, на которую предварительно был нанесен тонкий слой октадекана:

| | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------|-----|-------------------|-------------------|------|------|------|------|
| <i>СПАВ, ммоль/л</i> | 0 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 1 | 2 | 5 | 10 |
| <i>$\sigma_{ж-з}$, мДж/м²</i> | 72 | 71,5 | 70,1 | 63,2 | 56,2 | 50,9 | 41,0 |
| θ, град | | | | | | | |
| Без октадекана | 0 | 47 | 85 | 92 | 82 | 57 | 0 |
| Обработано октадеканом | 106 | 105 | 96 | 72 | 60 | 0 | 0 |

Рассчитайте и постройте зависимости работы адгезии и косинуса краевого угла от концентрации ПАВ. Определите точки инверсии смачивания и объясните причины изменения θ с ростом концентрации ПАВ в этих двух случаях. Объясните, как ориентируются молекулы ПАВ на межфазных поверхностях.

14. Определите, возможно ли растекание водного раствора вале-риановой кислоты по поверхности ртути исходя из следующих значений поверхностных и межфазных натяжений: $\sigma_{p-p-воздyx} = 25 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_{Hg-воздyx} = 475 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_{Hg-p-p} = 329 \text{ мДж/м}^2$.

15. Определите, возможно ли растекание жидкости 1 по поверхности жидкости 2. Значения межфазного натяжения σ_{1-2} на границе раздела «жидкость 1 — жидкость 2» приведены ниже:

| № варианта | Жидкость 1 | Жидкость 2 | σ_{1-2} , мДж/м ² |
|------------|-------------|-------------|-------------------------------------|
| 1 | Вода | Бензол | 35,1 |
| 2 | Бензол | Вода | 35,1 |
| 3 | Толуол | Вода | 35,5 |
| 4 | Вода | Толуол | 35,5 |
| 5 | Гептан | Вода | 50,8 |
| 6 | Вода | Гептан | 50,8 |
| 7 | Октан | Вода | 51,4 |
| 8 | Вода | Октан | 51,4 |
| 9 | Нитробензол | Вода | 24,9 |
| 10 | Вода | Нитробензол | 24,9 |
| 11 | Анилин | Вода | 5,8 |
| 12 | Вода | Анилин | 5,8 |
| 13 | Гексанол-1 | Вода | 8,8 |

16. На сколько изменится разность уровней воды в двух сообщающихся капиллярах диаметрами 0,1 и 0,3 мм при повышении температуры от 293 до 343 К?

17. Поверхностное натяжение жидкости определяют по разности между ее уровнями в коленях U-образной капиллярной трубки; диамет-

ры капилляров колен трубки равны 1 и 10 мм. Рассчитайте поверхностное натяжение жидкости при 20°C , зная, что разность уровней в капиллярах составляет 9 мм, а краевой угол равен нулю.

18. Определите максимальную массу воды, которую можно налить при 20°C в цилиндрический сосуд с перфорированным дном, изготовленным из полиэтилена и имеющим круглые отверстия диаметром 0,5 мм. Диаметр дна сосуда 25 см. Краевой угол при смачивании водой поверхности полиэтилена равен 103° .

19. Две плоские пластины, изготовленные из одинакового материала, размером 12×12 см погружены вертикально в жидкость на глубину 2 см при температуре 20°C . Пластины расположены таким образом, что с одной стороны их вертикальные стороны соприкасаются, а с другой – находятся на расстоянии d . Рассчитайте и представьте графически уровень жидкости между пластинами как функцию расстояния от места соприкосновения пластин до конца одной из них. Для расчета используйте данные, приведенные ниже:

| № варианта | Жидкость | Материал пластин | θ , град | d , мм |
|------------|------------|------------------|-----------------|----------|
| 1 | Вода | Стекло | 0 | 2,0 |
| | | Золото | 66 | 2,0 |
| 2 | Вода | Графит | 86 | 0,8 |
| | | Тефлон | 112 | 2,5 |
| 3 | Пропанол-1 | Стекло | 0 | 1,0 |
| | | Полиэтилен | 20 | 0,7 |
| 4 | Толуол | Графит | 0 | 1,0 |
| | | Тефлон | 46 | 0,6 |
| 5 | Ртуть | Стекло | 130 | 1,0 |
| | | Тефлон | 150 | 1,0 |

Примите, что поверхностное натяжение ртути составляет 470 мДж/м^2 , а плотность – $13,55 \text{ г/см}^3$.

20. Используя нижеприведенные данные, рассчитайте, на какую высоту поднимется жидкость между двумя параллельными стеклянными пластинами, расположенными вертикально и частично погруженными в эту жидкость, если расстояние между ними равно d , а угол смачивания равен 0° .

| № варианта | Жидкость | t , $^{\circ}\text{C}$ | d , мкм |
|------------|----------|--------------------------|-----------|
| 1 | Анилин | 20 | 0,53 |
| | | 40 | 1,32 |
| 3 | Ацетон | 10 | 0,50 |

| | | | |
|----|------------------|----|------|
| 4 | Ацетон | 30 | 0,25 |
| 5 | Бензол | 40 | 0,59 |
| 6 | | 20 | 1,24 |
| 7 | Вода | 20 | 0,87 |
| 8 | | 30 | 1,11 |
| 9 | Гексан | 10 | 0,67 |
| 10 | | 20 | 1,21 |
| 11 | Гептан | 20 | 0,76 |
| 12 | | 30 | 1,15 |
| 13 | Метанол | 30 | 0,61 |
| 14 | | 40 | 1,32 |
| 15 | Октан | 20 | 0,58 |
| 16 | | 40 | 1,34 |
| 17 | Толуол | 30 | 0,68 |
| 18 | | 10 | 1,23 |
| 19 | Уксусная кислота | 20 | 0,91 |
| 20 | | 50 | 1,03 |
| 21 | Хлорбензол | 30 | 0,65 |
| 22 | | 40 | 1,41 |
| 23 | Хлороформ | 20 | 0,82 |
| 24 | | 10 | 0,99 |
| 25 | Этанол | 10 | 0,67 |
| 26 | | 20 | 1,26 |

21. Рассчитайте поверхностное натяжение воды, зная, что при 298 К вода поднялась в капилляре на высоту $h = 35,3$ мм. Диаметр капилляра определен путем измерения длины столбика и массы ртути, заполнившей капилляр под давлением: длина столбика ртути составила 8,04 см, а его масса – 0,565 г (плотность ртути 13,55 г/см³).

22. В нижеследующей таблице приведена высота поднятия жидкости h в стеклянном капилляре диаметром d при температуре 25⁰С. Рассчитайте поверхностное натяжение жидкости, принимая, что краевой угол равен 0°.

| № варианта | Жидкость | h , мм | d , мм |
|---------------|------------|----------|----------|
| 1 | Анилин | 34,3 | 0,5 |
| 2 | Ацетон | 9,5 | 1,3 |
| 3 | Бензол | 19 | 0,7 |
| 4 | Вода | 36,8 | 0,8 |
| 5 | Гексан | 14 | 0,8 |
| 6 | Гептан | 20 | 0,6 |
| 7 | Метанол | 15,5 | 0,75 |
| 8 | Октан | 15,8 | 0,8 |
| 9 | Пропанол-1 | 12 | 1 |

| | | | |
|----|------------------|------|------|
| 10 | Пропанол-2 | 12 | 0,9 |
| 11 | Бутанол-1 | 8,8 | 1,4 |
| 12 | Бромбензол | 8 | 1,2 |
| 13 | Нитробензол | 29,5 | 0,5 |
| 14 | Толуол | 9,3 | 1,4 |
| 15 | Уксусная кислота | 21,6 | 0,5 |
| 16 | Хлорбензол | 8,8 | 1,4 |
| 17 | Хлороформ | 10,7 | 0,7 |
| 18 | Этанол | 11,3 | 1,03 |

23. Между двумя горизонтальными параллельными пластинами находится слой воды толщиной 0,5 мкм. Рассчитайте давление, сжимающее пластины, если угол смачивания $\theta = 0^\circ$, а температура 298 К. Определите силу, которую необходимо приложить для отрыва пластин друг от друга, если размер каждой 10х10 см.

24. Используя данные, приведенные в таблице, рассчитайте, на какую высоту поднимется жидкость в вертикальном цилиндрическом капилляре диаметром d при температуре t . Примите, что угол смачивания равен 0° .

| № варианта | Жидкость | $t, ^\circ\text{C}$ | $d, \text{мм}$ |
|---------------|------------------|---------------------|----------------|
| 1 | Анилин | 10 | 0,57 |
| | | 30 | 1,37 |
| 3 | Ацетон | 20 | 0,48 |
| 4 | | 40 | 1,23 |
| 5 | Бензол | 30 | 0,73 |
| 6 | | 10 | 1,29 |
| 7 | Вода | 20 | 0,69 |
| 8 | | 50 | 1,45 |
| 9 | Гексан | 30 | 0,77 |
| 10 | | 40 | 1,35 |
| 11 | Гептан | 20 | 0,63 |
| 12 | | 10 | 1,42 |
| 13 | Метанол | 10 | 0,57 |
| 14 | | 20 | 1,24 |
| 15 | Октан | 10 | 0,99 |
| 16 | | 30 | 1,43 |
| 17 | Толуол | 40 | 0,76 |
| 18 | | 20 | 1,35 |
| 19 | Уксусная кислота | 20 | 0,57 |
| 20 | | 30 | 1,41 |
| 21 | Хлорбензол | 10 | 1,04 |
| 22 | | 20 | 1,49 |

| | | | |
|----|-----------|----|------|
| 23 | Хлороформ | 20 | 1,31 |
| 24 | | 30 | 1,25 |
| 25 | Этанол | 30 | 1,42 |
| 26 | | 40 | 1,13 |

25. Капля жидкости массой m введена между двумя горизонтальными параллельными стеклянными пластинами, находящимися на расстоянии d одна от другой. Рассчитайте давление, сжимающее пластины, и силу, которую необходимо приложить, чтобы разъединить пластины по нормали к их поверхности. Угол смачивания примите равным 0° .

| № варианта | Жидкость | $t, ^\circ\text{C}$ | $m, \text{г}$ | $d, \text{мкм}$ |
|---------------|------------------|---------------------|---------------|-----------------|
| 1 | Анилин | 20 | 0,1 | 1 |
| 2 | | 60 | 0,3 | 0,6 |
| 3 | Ацетон | 30 | 0,6 | 2,5 |
| | | 40 | 0,5 | 0,5 |
| 5 | Бензол | 50 | 0,2 | 2 |
| 6 | | 60 | 0,4 | 1 |
| 7 | Вода | 10 | 0,3 | 3 |
| 8 | | 50 | 0,4 | 2 |
| 9 | Гексан | 20 | 0,1 | 4 |
| 10 | | 30 | 0,3 | 3 |
| 11 | Гептан | 10 | 0,2 | 5 |
| 12 | | 20 | 0,3 | 4 |
| 13 | Метанол | 30 | 0,2 | 5 |
| 14 | | 40 | 0,3 | 6 |
| 15 | Октан | 40 | 0,4 | 0,1 |
| 16 | | 50 | 0,1 | 0,6 |
| 17 | Толуол | 10 | 0,3 | 0,2 |
| 18 | | 60 | 0,8 | 0,5 |
| 19 | Уксусная кислота | 10 | 0,2 | 0,3 |
| 20 | | 50 | 0,3 | 0,4 |
| 21 | Хлорбензол | 20 | 0,1 | 0,4 |
| 22 | | 30 | 0,5 | 0,3 |
| 23 | Хлороформ | 10 | 0,4 | 0,4 |
| 24 | | 40 | 0,5 | 0,2 |
| 25 | Этанол | 10 | 0,6 | 0,5 |
| 26 | | 30 | 0,6 | 0,1 |

26. Между двумя параллельными пластинами находится слой жидкости толщиной d (см. нижеприведенную таблицу). Рассчитайте давление, сжимающее пластины, и силу, которую необходимо приложить, чтобы разъединить пластины по нормали к их поверхности. Угол смачивания примите равным 0° .

| № варианта | Жидкость | $t, ^\circ\text{C}$ | $d, \text{мкм}$ | Размеры пластин, см | |
|---------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|-------|
| | | | | ширина | длина |
| 1 | Анилин | 20 | 0,30 | 15 | 20 |
| | | 30 | 0,50 | 15 | 20 |
| 3 | Ацетон | 40 | 0,25 | 25 | 25 |
| | | 50 | 2,50 | 20 | 20 |
| 5 | Бензол | 10 | 0,35 | 10 | 20 |
| 6 | | 60 | 0,60 | 10 | 20 |
| 7 | Вода | 10 | 0,40 | 15 | 25 |
| 8 | | 50 | 0,70 | 15 | 25 |
| 9 | Гексан | 20 | 0,45 | 15 | 15 |
| 10 | | 30 | 0,75 | 15 | 15 |
| 11 | Гептан | 10 | 0,50 | 5 | 20 |
| 12 | | 40 | 0,85 | 5 | 20 |
| 13 | Метанол | 10 | 0,60 | 10 | 25 |
| 14 | | 30 | 0,30 | 10 | 25 |
| 15 | Октан | 30 | 0,75 | 15 | 20 |
| 16 | | 40 | 0,40 | 15 | 20 |
| 17 | Толуол | 50 | 0,85 | 20 | 30 |
| 18 | | 60 | 0,45 | 20 | 30 |
| 19 | Уксусная кислота | 10 | 0,30 | 25 | 40 |
| 20 | | 50 | 1,20 | 25 | 40 |
| 21 | Хлорбензол | 20 | 0,35 | 20 | 20 |
| 22 | | 30 | 1,50 | 20 | 20 |
| 23 | Хлороформ | 10 | 0,40 | 10 | 10 |
| 24 | | 20 | 2,00 | 10 | 10 |
| 25 | Этанол | 30 | 0,45 | 15 | 15 |
| 26 | | 40 | 1,40 | 15 | 15 |

27. Определите, на сколько давление паров над каплями воды диаметром 0,2 мкм больше, чем давление паров над плоской поверхностью при температуре 298 К. Как изменится это давление, если дисперсность капель увеличится в 10 и 100 раз?

28. Рассчитайте избыточное давление в монодисперсных каплях жидкости с удельной поверхностью $s_{\text{уд}}$ при температуре T , используя данные, приведенные ниже:

| № варианта | Жидкость | $s_{\text{уд}} \cdot 10^{-5}, \text{м}^{-1}$ | $T, \text{К}$ |
|---------------|----------|----------------------------------------------|---------------|
| 1 | Анилин | 30 | 303 |
| 2 | Ацетон | 40 | 303 |
| 3 | Бензол | 0,5 | 323 |
| 4 | Вода | 1,5 | 303 |
| 5 | Гексан | 60 | 293 |
| 6 | Гептан | 2,5 | 303 |

| | | | |
|----|--------------------|-----|-----|
| 7 | Метанол | 0,5 | 283 |
| 8 | Муравьиная кислота | 40 | 323 |
| 9 | Октан | 3,0 | 333 |
| 10 | Толуол | 4,0 | 283 |
| 11 | Уксусная кислота | 5,0 | 313 |
| 12 | Хлорбензол | 2,5 | 313 |
| 13 | Хлороформ | 1,5 | 293 |
| 14 | Этанол | 4,0 | 283 |

29. Рассчитайте избыточное давление в монодисперсных каплях жидкости дисперсностью D при температуре T , используя данные нижеприведенной таблицы:

| № варианта | Жидкость | $D \cdot 10^{-5}, \text{ м}^{-1}$ | $T, \text{ К}$ |
|---------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------|
| 1 | Анилин | 25 | 283 |
| 2 | Ацетон | 40 | 293 |
| 3 | Бензол | 2,5 | 303 |
| 4 | Вода | 60 | 313 |
| 5 | Гексан | 8,0 | 313 |
| 6 | Гептан | 20 | 293 |
| 7 | Метанол | 60 | 283 |
| 8 | Муравьиная кислота | 25 | 283 |
| 9 | Октан | 2,5 | 303 |
| 10 | Толуол | 60 | 313 |
| 11 | Уксусная кислота | 8,0 | 313 |
| 12 | Хлорбензол | 20 | 293 |
| 13 | Хлороформ | 60 | 283 |
| 14 | Этанол | 40 | 293 |

30. Определите, какому пересыщению соответствует равновесное давление паров над каплей бензола диаметром 20 нм при 313 К. Что будет происходить, если пересыщение паров станет больше или меньше рассчитанной величины?

31. Рассчитайте равновесное давление паров над каплями воды с дисперсностью 20 мкм^{-1} при температуре 333 К, если давление насыщенных паров воды над плоской поверхностью при этой температуре составляет $20,58 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

32. Рассчитайте равновесное давление паров над каплями жидкости дисперсностью D при температуре T , используя данные нижеприведенной таблицы:

| № варианта | Жидкость | D , мкм ⁻¹ | T , К |
|---------------|--------------------|-------------------------|---------|
| 1 | Анилин | 10 | 313 |
| 2 | Ацетон | 25 | 298 |
| 3 | Бензол | 15 | 303 |
| 4 | Вода | 20 | 293 |
| 5 | Гексан | 25 | 283 |
| 6 | Гептан | 20 | 333 |
| 7 | Метанол | 10 | 293 |
| 8 | Муравьиная кислота | 15 | 293 |
| 9 | Октан | 20 | 313 |
| 10 | Толуол | 30 | 323 |
| 11 | Уксусная кислота | 2 | 303 |
| 12 | Хлорбензол | 50 | 313 |
| 13 | Хлороформ | 40 | 323 |
| 14 | Этанол | 25 | 333 |

33. Рассчитайте равновесное давление паров над каплями жидкости с удельной поверхностью $s_{уд}$ при температуре T , используя данные нижеследующей таблицы:

| № варианта | Жидкость | $s_{уд}$, мкм ⁻¹ | T , К |
|---------------|--------------------|------------------------------|---------|
| 1 | Анилин | 30 | 313 |
| 2 | Ацетон | 25 | 303 |
| 3 | Бензол | 20 | 323 |
| 4 | Вода | 20 | 333 |
| 5 | Гексан | 40 | 313 |
| 6 | Гептан | 10 | 313 |
| 7 | Метанол | 50 | 293 |
| 8 | Муравьиная кислота | 100 | 323 |
| 9 | Октан | 60 | 283 |
| 10 | Толуол | 30 | 303 |
| 11 | Уксусная кислота | 10 | 303 |
| 12 | Хлорбензол | 200 | 313 |
| 13 | Хлороформ | 100 | 283 |
| 14 | Этанол | 150 | 303 |

34. Рассчитайте равновесное давление паров над вогнутым мениском жидкости в капилляре радиусом r при температуре T , используя нижеприведенные данные:

| № варианта | Жидкость | r , мкм | T , К |
|---------------|----------|-----------|---------|
| 1 | Анилин | 0,10 | 313 |
| 2 | Ацетон | 0,01 | 293 |
| 3 | Бензол | 0,20 | 303 |

| | | | |
|----|--------------------|-------|-----|
| 4 | Вода | 0,02 | 293 |
| 5 | Гексан | 0,25 | 283 |
| 6 | Гептан | 0,04 | 333 |
| 7 | Метанол | 0,025 | 293 |
| 8 | Муравьиная кислота | 0,03 | 293 |
| 9 | Октан | 0,05 | 313 |
| 10 | Толуол | 0,01 | 323 |
| 11 | Уксусная кислота | 0,04 | 303 |
| 12 | Хлорбензол | 0,01 | 313 |
| 13 | Хлороформ | 0,02 | 323 |
| 14 | Этанол | 0,05 | 333 |

Примите, что угол смачивания равен 0° .

35. Рассчитайте избыточное давление в жидкости под вогнутым мениском в капилляре радиусом r при температуре T , используя данные нижеследующей таблицы:

| № варианта | Жидкость | r , мм | T , К |
|---------------|-----------------------|-------------|------------|
| 1 | Анилин | 1,2 | 303 |
| 2 | Ацетон | 0,3 | 293 |
| 3 | Бензол | 0,6 | 323 |
| 4 | Вода | 0,4 | 303 |
| 5 | Гексан | 0,7 | 293 |
| 6 | Гептан | 0,5 | 303 |
| 7 | Метанол | 1,0 | 283 |
| 8 | Муравьиная кислота | 1,4 | 323 |
| 9 | Октан | 0,8 | 333 |
| 10 | Толуол | 1,3 | 283 |
| 11 | Уксусная кислота | 0,9 | 313 |
| 12 | Хлорбензол | 0,8 | 313 |
| 13 | Хлороформ | 0,5 | 293 |
| 14 | Этанол | 1,2 | 293 |

Примите, что угол смачивания равен 0° .

36. Используя нижеприведенные данные об отношении растворимости частиц к растворимости крупных кристаллов $\frac{c}{c_s}$, определите размер частиц оксида при температуре 298 К.

| № варианта | Оксид | Плотность оксида, г/см ³ | Межфазное натяжение, мДж/м ² | $\frac{c}{c_s}$ |
|---------------|------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|
| 1 | CeO ₂ | 7,13 | 730 | 1,05 |

| | | | | |
|----|--------------------------------|------|-----|------|
| 2 | CuO | 6,30 | 820 | 1,06 |
| 3 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 560 | 1,05 |
| 4 | MgO | 3,60 | 490 | 1,06 |
| 5 | MoO ₃ | 4,69 | 980 | 1,06 |
| 6 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 670 | 1,08 |
| 7 | SeO ₂ | 3,95 | 670 | 1,03 |
| 8 | TiO ₂ | 4,23 | 920 | 1,07 |
| 9 | V ₂ O ₅ | 3,36 | 850 | 1,02 |
| 10 | Y ₂ O ₃ | 4,84 | 540 | 1,03 |
| 11 | ZnO | 5,60 | 760 | 1,07 |
| 12 | ZrO ₂ | 5,68 | 480 | 1,04 |

37. Используя нижеприведенные данные и зная отношение растворимости частиц диаметром d к растворимости крупных кристаллов $\frac{c}{c_s}$, рассчитайте межфазное натяжение на границе «оксид – вода» при 298 К:

| № варианта | Оксид | Плотность, г/см ³ | d , мкм | $\frac{c}{c_s}$ |
|------------|--------------------------------|------------------------------|-----------|-----------------|
| 1 | CeO ₂ | 7,13 | 0,6 | 1,080 |
| 2 | CuO | 6,30 | 0,5 | 1,035 |
| 3 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 0,6 | 1,080 |
| 4 | MgO | 3,60 | 0,4 | 1,020 |
| 5 | MoO ₃ | 4,69 | 1,1 | 1,040 |
| 6 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 0,8 | 1,050 |
| 7 | SeO ₂ | 3,95 | 0,5 | 1,060 |
| 8 | TiO ₂ | 4,23 | 0,5 | 1,060 |
| 9 | V ₂ O ₅ | 3,36 | 1,2 | 1,070 |
| 10 | Y ₂ O ₃ | 4,84 | 0,6 | 1,070 |
| 11 | ZnO | 5,60 | 0,7 | 1,025 |
| 12 | ZrO ₂ | 5,68 | 0,3 | 1,050 |

38. Определите поверхностную активность уксусноэтилового эфира по приведенным ниже значениям поверхностного натяжения его водных растворов при 298 К:

| | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| c , ммоль/л | 7,8 | 15,6 | 31,2 | 62,5 | 125 | 250 | 500 |
| σ , мДж/м ² | 69,6 | 68,0 | 65,1 | 61,5 | 56,2 | 49,7 | 41,5 |

Рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции по этим данным.

39. Рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции, используя значения поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия разной концентрации при 20⁰С, приведенные ниже:

| | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| c , ммоль/л | 2,16 | 3,96 | 6,6 | 8,3 | 9,3 | 9,8 | 10,2 | 11,2 |
| $\sigma_{ж-г}$, мДж/м ² | 62 | 54 | 47 | 23 | 42 | 41 | 41 | 41 |

Определите поверхностную активность этого ПАВ.

40. Используя приведенные ниже значения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ разной концентрации, измеренные при 20°C, рассчитайте и представьте графически изотерму гиббсовской адсорбции, а также определите поверхностную активность ПАВ:

| № варианта | c , ммоль/л | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 5,0 |
|---------------|----------------------------|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | ПАВ | Поверхностное натяжение, мДж/м ² | | | | | | |
| 1 | Додецилсульфат натрия | 71,5 | 70,5 | 65,5 | 60,3 | 51,8 | 46,9 | 41,9 |
| 2 | Тетрадецилсульфат натрия | 68,7 | 62,5 | 53,3 | 47,0 | 42,7 | 40,3 | 38,7 |
| 3 | 8-гексадецилсульфат натрия | 57,6 | 52,4 | 41,2 | 36,4 | 32,4 | 30,0 | 28,4 |
| 4 | Додецилсульфат калия | 70,4 | 68,8 | 63,4 | 58,3 | 50,5 | 44,6 | 38,7 |
| 5 | Пентадецилсульфат натрия | 70,7 | 69,2 | 61,5 | 55,6 | 46,7 | 38,9 | 33,6 |
| 6 | Додецилсульфат лития | 70,0 | 67,6 | 59,8 | 53,6 | 47,3 | 43,4 | 38,0 |
| 7 | Додецилсульфат рубидия | 69,9 | 67,7 | 61,7 | 56,3 | 51,8 | 48,5 | 43,9 |

41. Рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции ПАВ, используя приведенную ниже зависимость межфазного натяжения на границе «гептан – водный раствор» от концентрации ПАВ, измеренную при 20°C. Определите поверхностную активность ПАВ, приняв, что межфазное натяжение на границе «гептан – вода» в отсутствие ПАВ равно 51,0 мДж/м².

| № варианта | c , ммоль/л | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
|---------------|---------------|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | ПАВ | Межфазное натяжение, мДж/м ² | | | | | | |
| 1 | Неонол АФ | 49,2 | 48,0 | 47,1 | 46,5 | 46,0 | 45,7 | 45,4 |
| 2 | Твин 80 | 45,6 | 43,2 | 41,3 | 40,0 | 39,0 | 38,3 | 37,7 |
| 3 | Сорбитан | 42,0 | 36,5 | 30,5 | 24,5 | 20,2 | 15,6 | 13,6 |
| 4 | Твин 100 | 47,2 | 44,5 | 43,1 | 41,8 | 41,0 | 40,5 | 40,0 |
| 5 | Тритон Х-100 | 45,8 | 42,5 | 40,4 | 39,3 | 38,8 | 38,4 | 38,0 |
| 6 | Игепаль | 46,0 | 41,8 | 39,3 | 37,6 | 36,2 | 35,5 | 34,7 |

| | | | | | | | | |
|---|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 7 | Твин-65 | 45,6 | 40,4 | 37,5 | 34,8 | 33,1 | 32,4 | 31,8 |
| 8 | Спан 40 | 43,6 | 40,0 | 36,8 | 34,7 | 32,5 | 30,8 | 30,3 |
| 9 | Ренекс 20 | 42,6 | 37,4 | 34,1 | 31,6 | 29,8 | 28,4 | 28,2 |

42. Рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции, а также определите поверхностную активность ПАВ, используя приведенные ниже значения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ разной концентрации, измеренные при 20°C:

| № варианта | с, ммоль/л | 0,05 | 0,3 | 0,5 | 1,2 | 2,5 | 4,0 | 5,0 |
|---------------|----------------------------|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | ПАВ | Поверхностное натяжение, мДж/м ² | | | | | | |
| 1 | Тридецилсульфат натрия | 70,3 | 64,3 | 61,4 | 56,3 | 50,3 | 44,8 | 42,7 |
| 2 | Додециламмоний хлорид | 63,9 | 53,8 | 49,6 | 45,0 | 39,9 | 38,2 | 37,4 |
| 3 | Октадециламмоний хлорид | 56,4 | 43,8 | 39,4 | 35,6 | 31,6 | 29,2 | 27,6 |
| 4 | Гексадециламмоний хлорид | 69,4 | 60,6 | 53,6 | 44,8 | 38,9 | 35,8 | 33,5 |
| 5 | Тетрадециламмоний хлорид | 70,1 | 62,3 | 57,4 | 46,8 | 41,9 | 38,4 | 37,4 |
| 6 | 5-гексадецилсульфат натрия | 68,7 | 61,7 | 56,4 | 44,7 | 39,8 | 37,8 | 36,1 |
| 7 | Тетрадециламмоний бромид | 70,3 | 62,4 | 58,4 | 48,5 | 41,0 | 38,7 | 37,6 |

43. Удельная поверхность силикагеля, найденная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляет 410 м²/г. Плотность силикагеля равна 2,2 г/см³. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля.

44. Ниже приведены данные об адсорбции паров воды макропористым силикагелем при комнатной температуре:

| | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| $p \cdot 10^{-2}$, Па | 3,04 | 4,68 | 7,72 | 11,69 | 14,03 | 17,77 |
| $A \cdot 10$, моль/кг | 4,44 | 6,28 | 9,22 | 11,67 | 13,22 | 14,89 |

Используя уравнение Ленгмюра, определите емкость мономолекулярного слоя.

45. При измерении адсорбции газообразного азота на активном угле при 194,4 К были получены следующие данные:

| | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $p \cdot 10^{-3}$, Па | 1,86 | 2,86 | 6,12 | 17,86 | 33,65 | 68,89 |
| $A \cdot 10^3$, м ³ /кг | 5,05 | 7,43 | 14,27 | 24,64 | 32,56 | 40,83 |

Значения величин адсорбции A для азота приведены к нормальным условиям. Рассчитайте константы уравнения Ленгмюра и удельную поверхность активного угля, принимая площадь, занимаемую одной молекулой азота в плотном монослое, равной 0,16 нм².

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

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

Предполагается, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

47. Ниже приведены изотермы адсорбции паров воды на различных макропористых адсорбентах. Используя уравнение Ленгмюра, определите емкость мономолекулярного слоя в моль/кг. Объем адсорбированных паров воды приведен к нормальным условиям.

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | | | |
|------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | $p, \text{ Па}$ | 7,6 | 11,7 | 19,3 | 29,2 | 35,0 | 44,3 |
| | $A \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$ | 1,1 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 2,7 | 2,9 |
| | $p, \text{ Па}$ | 11,78 | 18,14 | 30,00 | 45,30 | 54,26 | 68,60 |
| | $A \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$ | 4,4 | 6,0 | 7,9 | 9,7 | 10,5 | 11,6 |
| 3 | $p, \text{ Па}$ | 4,12 | 6,35 | 10,50 | 15,86 | 19,10 | 24,12 |
| | $A \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$ | 5,2 | 7,1 | 9,5 | 11,9 | 13,2 | 14,3 |
| 4 | $p, \text{ Па}$ | 0,7 | 1,1 | 1,8 | 2,7 | 3,3 | 4,1 |
| | $A \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$ | 9,5 | 13,2 | 17,4 | 21,5 | 24,0 | 26,0 |

48. Ниже приведены изотермы адсорбции паров воды на образцах макропористого силикагеля. Используя уравнение Ленгмюра, определите емкость мономолекулярного слоя.

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | | | |
|------------|---------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | $p, \text{ Па}$ | 1,03 | 1,29 | 1,74 | 2,50 | 4,79 | 7,86 |
| | моль/кг | 1,57 | 1,94 | 2,55 | 3,51 | 6,40 | 9,20 |
| | $p, \text{ Па}$ | 6,00 | 8,20 | 15,00 | 20,00 | 28,30 | 38,00 |
| | $A, \text{ моль/кг}$ | 0,52 | 0,68 | 1,05 | 1,23 | 1,51 | 1,84 |
| 3 | $p, \text{ Па}$ | 4,50 | 9,80 | 14,60 | 25,70 | 36,00 | 48,00 |
| | $A \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$ | 60,50 | 94,50 | 112,00 | 135,00 | 150,00 | 160,00 |

49. Ниже приведены изотермы адсорбции уксусной кислоты из водных растворов на активном угле. Используя уравнение Ленгмюра, определите емкость мономолекулярного слоя в кг/кг и в моль/кг.

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | | | |
|------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | c , ммоль/л | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 |
| | A , г/кг | 0,60 | 1,00 | 1,30 | 1,47 | 1,60 | 1,70 |
| | c , ммоль/л | 0,045 | 0,067 | 0,112 | 0,225 | 0,338 | 0,563 |
| | A , г/кг | 0,82 | 1,10 | 1,20 | 1,40 | 1,51 | 1,60 |
| | c , ммоль/л | 0,56 | 0,89 | 1,20 | 1,67 | 2,10 | 2,60 |
| | A , г/кг | 1,20 | 1,46 | 1,60 | 1,76 | 1,89 | 1,98 |
| 4 | c , ммоль/л | 0,03 | 0,05 | 0,09 | 0,11 | 0,15 | 0,22 |
| | A , г/кг | 0,50 | 0,77 | 1,25 | 1,45 | 1,76 | 2,20 |

50. Ниже приведены изотермы адсорбции пропионовой кислоты из водных растворов на активном угле. Используя уравнение Ленгмюра, определите емкость мономолекулярного слоя в кг/кг и в моль/кг.

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | | | |
|------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | c , ммоль/л | 0,056 | 0,089 | 0,120 | 0,167 | 0,210 | 0,260 |
| | A , г/кг | 0,90 | 1,31 | 1,65 | 2,12 | 2,49 | 2,82 |
| | c , ммоль/л | 0,026 | 0,041 | 0,108 | 0,130 | 0,180 | 0,260 |
| | A , г/кг | 0,55 | 0,76 | 1,45 | 1,60 | 1,90 | 2,20 |
| 3 | c , ммоль/л | 0,043 | 0,065 | 0,078 | 0,123 | 0,147 | 0,187 |
| | A , г/кг | 1,30 | 1,80 | 2,10 | 2,80 | 3,20 | 3,70 |
| 4 | $c \cdot 10^2$, моль/л | 3,0 | 5,0 | 6,7 | 11,0 | 16,0 | 22,0 |
| | A , г/кг | 0,050 | 0,076 | 0,094 | 0,140 | 0,176 | 0,220 |
| 5 | c , моль/л | 0,48 | 0,67 | 1,24 | 2,25 | 3,46 | 5,84 |
| | A , г/кг | 8,7 | 10,3 | 12,6 | 14,8 | 15,7 | 16,6 |
| 6 | c , моль/л | 0,25 | 0,30 | 0,35 | 0,40 | 0,45 | 0,50 |
| | A , г/кг | 4,2 | 4,9 | 5,7 | 6,6 | 7,4 | 8,0 |
| 7 | c , моль/л | 0,004 | 0,006 | 0,008 | 0,015 | 0,017 | 0,023 |
| | A , г/кг | 4,8 | 6,8 | 9,1 | 16,1 | 18,4 | 22,6 |
| 8 | c , ммоль/л | 2,0 | 3,5 | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 25,0 |

| | | | | | | | |
|--|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | A , г/кг | 0,8 | 1,2 | 1,5 | 2,0 | 2,3 | 2,7 |
|--|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

51. Определите константы эмпирического уравнения Фрейндлиха, используя следующие данные об изотерме адсорбции диоксида углерода на активном угле при 293 К:

| | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|-------|------|------|
| $p \cdot 10^{-3}$, Па | 1,00 | 4,48 | 10,0 | 14, | 25,0 | 45,2 |
| $A \cdot 10^2$, кг/кг | 3,23 | 6,67 | 9,62 | 11,72 | 14,5 | 17,7 |

52. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента на основе данных об изотерме адсорбции бензола:

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | | | |
|---------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | p/p_s | 0,05 | 0,08 | 0,16 | 0,22 | 0,27 | 0,30 |
| | A , моль/кг | 0,348 | 0,483 | 0,624 | 0,724 | 0,805 | 0,860 |
| | p/p_s | 0,05 | 0,12 | 0,19 | 0,23 | 0,26 | 0,29 |
| | A , моль/кг | 0,310 | 0,593 | 0,795 | 0,910 | 0,990 | 1,100 |
| 3 | p/p_s | 0,05 | 0,07 | 0,12 | 0,17 | 0,24 | 0,30 |
| | A , моль/кг | 0,260 | 0,301 | 0,373 | 0,423 | 0,488 | 0,540 |
| 4 | p/p_s | 0,05 | 0,07 | 0,11 | 0,19 | 0,25 | 0,30 |
| | A , моль/кг | 0,196 | 0,24 | 0,298 | 0,387 | 0,443 | 0,488 |

Площадь, занимаемую молекулой бензола в монослое, примите равной $0,49 \text{ нм}^2$.

53. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным об изотерме адсорбции азота:

| | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| p/p_s | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 |
| $A \cdot 10^3$, м ³ /кг | 15,0 | 22,2 | 27,2 | 32,0 | 36,0 | 40,0 |

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

54. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента на основе данных об изотерме адсорбции азота, измеренной при температуре 77 К:

| № варианта | | Изотермы адсорбции | | | | | |
|---------------|----------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | p/p_s | 0,050 | 0,104 | 0,184 | 0,230 | 0,260 | 0,300 |
| | $A \cdot 10^3$, м ³ /кг | 56,8 | 67,9 | 75,7 | 80,1 | 84,0 | 87,5 |
| 2 | p/p_s | 0,060 | 0,090 | 0,132 | 0,168 | 0,240 | 0,270 |
| | $A \cdot 10^3$, м ³ /кг | 64,3 | 67,9 | 76,8 | 81,1 | 89,6 | 94,3 |

| | | | | | | | |
|---|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 3 | p/p_s | 0,050 | 0,076 | 0,115 | 0,133 | 0,152 | 0,171 |
| | $A \cdot 10^3$, м ³ /кг | 53,76 | 57,90 | 62,72 | 65,3 | 66,40 | 68,80 |
| 4 | p/p_s | 0,050 | 0,090 | 0,135 | 0,180 | 0,225 | 0,270 |
| | $A \cdot 10^3$, м ³ /кг | 14,4 | 19,92 | 23,60 | 26,64 | 29,20 | 31,28 |

Объем адсорбированного азота приведен к нормальным условиям. Примите площадь, занимаемую одной молекулой азота в плотном монослое, равной $0,16 \text{ нм}^2$.

55. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента на основе данных об изотерме адсорбции паров бензола, измеренной при 293 К:

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | | | |
|---------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | p/p_s | 0,060 | 0,087 | 0,131 | 0,174 | 0,261 | 0,287 |
| | $A \cdot 10$, моль/кг | 3,70 | 4,44 | 5,22 | 5,92 | 7,13 | 7,51 |
| | p/p_s | 0,073 | 0,090 | 0,123 | 0,145 | 0,242 | 0,300 |
| | A , моль/кг | 0,484 | 0,510 | 0,620 | 0,666 | 0,796 | 0,920 |
| 3 | p/p_s | 0,052 | 0,094 | 0,124 | 0,189 | 0,244 | 0,295 |
| | A , г/кг | 27,300 | 42,300 | 45,200 | 56,100 | 61,700 | 66,300 |
| 4 | p/p_s | 0,064 | 0,107 | 0,161 | 0,214 | 0,268 | — |
| | A , г/кг | 21,7 | 29,2 | 35,9 | 41,7 | 46,7 | — |

Площадь, занимаемую молекулой бензола в монослое, примите равной $0,49 \text{ нм}^2$.

56. Ниже приведены результаты измерения изотермы адсорбции газообразного криптона (при 77,5 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 | 1,66 | 1,9 | 1,98 |

Значения величины адсорбции A приведены к нормальным условиям. Определите константы уравнения БЭТ и удельную поверхность катализатора, принимая, что один атом криптона в монослое занимает площадь $0,195 \text{ нм}^2$, давление насыщенных паров криптона $p_s = 342,6 \text{ Па}$, а плотность криптона составляет $3,74 \text{ кг/м}^3$.

57. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента на основе данных об изотерме адсорбции азота:

| | | | | | | |
|-----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| p/p_s | 0,0288 | 0,050 | 0,110 | 0,136 | 0,175 | 0,200 |
| $A \cdot 10^3$, моль/кг | 112,0 | 120,0 | 141,0 | 150,0 | 163,0 | 171,0 |

Примите, что площадь, занимаемая одной молекулой азота в монослое, составляет $0,16 \text{ нм}^2$.

58. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность одного из адсорбентов на основе данных об изотерме адсорбции азота, измеренной при 77 К :

| № варианта | Относительное давление p/p_s | | | | | |
|---------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0,05 | 0,11 | 0,15 | 0,21 | 0,24 | 0,30 |
| | Адсорбция, моль/кг | | | | | |
| 1 | 0,69 | 0,79 | 0,84 | 0,92 | 0,96 | 1,05 |
| 2 | 0,97 | 1,11 | 1,19 | 1,31 | 1,37 | 1,50 |
| 3 | 0,57 | 0,65 | 0,7 | 0,77 | 0,81 | 0,88 |
| 4 | 0,41 | 0,46 | 0,5 | 0,54 | 0,57 | 0,62 |
| 5 | 0,26 | 0,30 | 0,32 | 0,35 | 0,37 | 0,40 |
| 6 | 0,15 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,22 |
| 7 | 1,85 | 2,11 | 2,25 | 2,47 | 2,59 | 2,83 |
| 8 | 1,93 | 2,09 | 2,29 | 2,58 | 2,75 | 2,94 |
| 9 | 0,31 | 0,36 | 0,39 | 0,43 | 0,45 | 0,48 |
| 10 | 0,52 | 0,61 | 0,65 | 0,71 | 0,74 | 0,81 |

Площадь, занимаемую молекулой азота в монослое, примите равной $0,16 \text{ нм}^2$.

59. Какую долю (в процентах) составляет давление паров воды в капиллярах радиусом 10^{-1} и 10^{-2} мкм от нормального давления, насыщенного пара при 298 К ? При расчетах примите, что краевой угол равен нулю.

60. В таблице, приведенной ниже, содержатся данные об изотермах адсорбции и десорбции паров бензола на силикагеле, измеренные при 293 К . Представьте эти изотермы графически, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по радиусам.

| Изотерма адсорбции | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| p/p_s | 0,554 | 0,634 | 0,763 | 0,782 | 0,826 | 0,882 | 0,999 |
| моль/кг | 1,620 | 1,880 | 3,950 | 4,490 | 7,200 | 17,200 | 19,200 |
| Изотерма десорбции | | | | | | | |
| p/p_s | 0,948 | 0,880 | 0,852 | 0,810 | 0,770 | 0,686 | 0,610 |
| моль/кг | 18,980 | 18,780 | 18,020 | 14,690 | 7,140 | 2,670 | 1,680 |

61. Постройте изотермы адсорбции и десорбции по экспериментальным данным о капиллярной конденсации паров воды в порах активного угля при 293 К, приведенным ниже:

| № варианта | Изотермы адсорбции и десорбции | | | | | | | | |
|------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | $p \cdot 10^{-2}$, Па | 8,0 | 9,6 | 11,3 | 12,5 | 14,7 | 17,3 | 20,0 | 23,0 |
| | A , моль/кг | | | | | | | | |
| | Адсорбция | 1,0 | 1,2 | 1,3 | 1,7 | 3,5 | 5,2 | 7,8 | 9,5 |
| | Десорбция | 1,1 | 1,2 | 1,5 | 2,5 | 5,0 | 8,0 | 9,0 | 9,5 |
| 2 | $p \cdot 10^{-2}$, Па | 8,1 | 11,8 | 13,8 | 16,7 | 18,7 | 20,9 | 23,3 | – |
| | A , моль/кг | | | | | | | | |
| | Адсорбция | 1,0 | 2,5 | 3,5 | 6,0 | 9,0 | 13,0 | 15,0 | – |
| | Десорбция | 1,0 | 3,0 | 6,0 | 10,0 | 12,0 | 14,0 | 15,0 | – |
| 3 | p/p_s | 0,35 | 0,45 | 0,50 | 0,60 | 0,80 | 0,90 | 1,00 | – |
| | A , моль/кг | | | | | | | | |
| | Адсорбция | 3,4 | 4,5 | 5,4 | 7,0 | 11,0 | 12,7 | 16,0 | – |
| | Десорбция | 3,4 | 5,5 | 7,0 | 9,5 | 12,5 | 13,8 | 16,0 | – |

Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по размерам.

62. Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор адсорбента по размерам, используя экспериментальные данные о капиллярной конденсации паров метанола на силикагеле, измеренные при 293 К:

| № варианта | Изотермы адсорбции и десорбции | | | | | | | |
|------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|
| 1 | $p \cdot 10^{-2}$, Па | 60,8 | 70,8 | 79,0 | 89,0 | 102,0 | 110 | 128 |
| | A , моль/кг | | | | | | | |
| | Адсорбция | 2,5 | 3,5 | 5,5 | 7,6 | 13,0 | 17,6 | 22,5 |
| | Десорбция | 2,5 | 3,5 | 8,6 | 12,6 | 17,5 | 21,2 | 22,5 |
| 2 | p/p_s | 0,47 | 0,55 | 0,62 | 0,74 | 0,84 | 0,90 | 1,00 |
| | A , моль/кг | | | | | | | |
| | Адсорбция | 0,80 | 1,15 | 1,60 | 2,20 | 2,40 | 3,10 | 3,87 |
| | Десорбция | 0,80 | 1,15 | 1,90 | 3,00 | 3,40 | 3,70 | 3,87 |

Примите, что при 293 К молярный объем метанола составляет 40,6 см³/моль.

63. Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по размерам на основе данных о капиллярной конденсации паров метилового спирта на активном угле, измеренных при 293 К и приведенных ниже:

| № варианта | Изотермы адсорбции и десорбции | | | | | | | | |
|------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 1 | $p \cdot 10^{-2}$, Па | 60,8 | 71,0 | 76,0 | 82,0 | 88,0 | 94,0 | 101,0 | 122,0 |

| 2 | <i>A</i> , моль/кг | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| | Адсорбция | 7,5 | 7,9 | 8,3 | 8,8 | 9,4 | 10,1 | 10,9 | 13,0 |
| | Десорбция | 7,5 | 8,1 | 9,0 | 10,2 | 10,9 | 11,5 | 11,8 | 13,0 |
| | <i>p</i> ·10 ⁻² , Па | 60,5 | 80,0 | 90,0 | 102,5 | 109,5 | 114,5 | 128,0 | — |
| | <i>A</i> , моль/кг | | | | | | | | |
| | Адсорбция | 2,4 | 2,8 | 3,1 | 3,6 | 4,0 | 4,5 | 5,5 | — |
| | Десорбция | 2,4 | 3,0 | 3,8 | 4,3 | 4,7 | 5,0 | 5,5 | — |

64. В нижеследующей таблице приведены данные о капиллярной конденсации паров азота на разных адсорбентах, измеренные при 77 К:

| № вари- анта | Изотермы адсорбции и десорбции | | | | | | | | |
|-----------------|------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| 1 | <i>p/p_s</i> | 0,63 | 0,70 | 0,76 | 0,82 | 0,88 | 0,93 | 0,97 | 1,00 |
| | Адсорбция, <i>A</i> ·10 ² , моль/кг | 8,8 | 9,8 | 11,3 | 12,8 | 14,8 | 16,9 | 19,8 | 22,0 |
| | Десорбция, <i>A</i> ·10 ² , моль/кг | 8,80 | 10,0 | 14,0 | 16,5 | 18,1 | 19,2 | 20,9 | 22,0 |
| 2 | <i>p/p_s</i> | 0,64 | 0,71 | 0,76 | 0,82 | 0,87 | 0,92 | 0,96 | 1,00 |
| | Адсорбция, <i>A</i> ·10 ² , моль/кг | 10,6 | 11,7 | 12,8 | 14,3 | 16,5 | 18,8 | 20,1 | 22,1 |
| | Десорбция, <i>A</i> ·10 ² , моль/кг | 10,6 | 12,1 | 15,0 | 17,4 | 18,7 | 19,6 | 20,6 | 22,1 |
| 3 | <i>p/p_s</i> | 0,65 | 0,73 | 0,76 | 0,84 | 0,89 | 0,94 | 0,97 | 1,00 |
| | Адсорбция, моль/кг | 3,40 | 4,20 | 5,00 | 6,00 | 7,50 | 8,50 | 9,40 | 10,0 0 |
| | Десорбция, моль/кг | 3,40 | 4,50 | 5,60 | 7,10 | 8,30 | 9,40 | 10,0 | 10,0 0 |
| 4 | <i>p/p_s</i> | 0,63 | 0,74 | 0,76 | 0,79 | 0,83 | 0,91 | 0,98 | 1,00 |
| | Адсорбция, моль/кг | 1,10 | 1,40 | 1,60 | 2,00 | 2,70 | 3,90 | 4,80 | 7,40 |
| | Десорбция, моль/кг | 1,10 | 1,60 | 2,00 | 2,50 | 3,10 | 4,30 | 5,30 | 7,40 |
| 5 | <i>p/p_s</i> | 0,64 | 0,75 | 0,79 | 0,84 | 0,89 | 0,93 | 0,98 | 1,0 |
| | Адсорбция, моль/кг | 0,90 | 1,10 | 1,30 | 1,50 | 2,00 | 3,20 | 4,90 | 5,60 |
| | Десорбция, моль/кг | 0,90 | 1,30 | 1,60 | 2,20 | 3,10 | 4,00 | 4,90 | 5,60 |
| 6 | <i>p/p_s</i> | 0,63 | 0,70 | 0,72 | 0,78 | 0,86 | 0,93 | 0,96 | 1,0 |
| | Адсорбция, моль/кг | 1,00 | 1,10 | 1,30 | 1,70 | 2,40 | 3,40 | 5,20 | 6,10 |
| | Десорбция, моль/кг | 1,00 | 1,20 | 1,60 | 2,20 | 3,20 | 4,50 | 5,20 | 6,10 |

| | | | | | | | | | |
|----|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 7 | p/p_s | 0,64 | 0,72 | 0,78 | 0,82 | 0,89 | 0,93 | 0,96 | 1,00 |
| | Адсорбция, моль/кг | 1,80 | 2,10 | 2,60 | 3,60 | 5,10 | 5,60 | 5,80 | 5,80 |
| | Десорбция, моль/кг | 1,80 | 2,50 | 3,90 | 4,50 | 5,10 | 5,60 | 5,80 | 5,80 |
| 8 | p/p_s | 0,68 | 0,74 | 0,79 | 0,83 | 0,88 | 0,94 | 0,98 | 1,00 |
| | Адсорбция, $A \cdot 10^2$, моль/кг | 9,8 | 10,8 | 12,0 | 13,1 | 15,0 | 16,8 | 19,3 | 22,0 |
| | Десорбция, $A \cdot 10^2$, моль/кг | 9,8 | 11,3 | 13,4 | 16,2 | 17,8 | 19,5 | 20,3 | 22,0 |
| 9 | p/p_s | 0,63 | 0,74 | 0,76 | 0,81 | 0,86 | 0,93 | 0,97 | 1,00 |
| | Адсорбция, $A \cdot 10^2$, моль/кг | 4,7 | 6,8 | 7,0 | 8,7 | 11,0 | 14,5 | 18,5 | 23,0 |
| | Десорбция, $A \cdot 10^2$, моль/кг | 4,7 | 7,1 | 8,6 | 10,8 | 13,4 | 17,1 | 19,6 | 23,0 |
| 10 | p/p_s | 0,64 | 0,71 | 0,77 | 0,82 | 0,90 | 0,95 | 0,98 | 1,00 |
| | Адсорбция, моль/кг | 1,50 | 1,60 | 1,80 | 2,30 | 3,30 | 4,30 | 5,90 | 7,30 |
| | Десорбция, моль/кг | 1,50 | 1,70 | 2,10 | 3,00 | 4,20 | 5,40 | 6,30 | 7,30 |
| 11 | p/p_s | 0,63 | 0,76 | 0,79 | 0,81 | 0,86 | 0,93 | 0,97 | 1,00 |
| | Адсорбция, $A \cdot 10^2$, моль/кг | 8,0 | 9,3 | 10,4 | 11,8 | 13,9 | 16,2 | 18,6 | 21,2 |
| | Десорбция, $A \cdot 10^2$, моль/кг | 8,0 | 11,6 | 13,7 | 14,9 | 16,2 | 17,7 | 19,6 | 21,2 |
| 12 | p/p_s | 0,63 | 0,76 | 0,80 | 0,83 | 0,88 | 0,95 | 0,98 | 1,00 |
| | Адсорбция, $A \cdot 10^2$, моль/кг | 5,5 | 6,1 | 6,9 | 7,9 | 9,2 | 10,4 | 12,1 | 13,5 |
| | Десорбция, $A \cdot 10^2$, моль/кг | 5,5 | 7,1 | 8,6 | 9,8 | 10,5 | 11,5 | 12,1 | 13,5 |

Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по их радиусам. Примите, что поверхностное натяжение жидкого азота равно $4,36 \text{ мДж/м}^2$, а плотность составляет $809,2 \text{ кг/м}^3$.

65. В нижеследующей таблице приведены изотермы адсорбции различных адсорбатов на активированном угле при 293 К. Используя температурную инвариантность характеристической кривой, расчи-

тайте и постройте изотермы адсорбции одного из адсорбатов для температуры: 1) 303 К; 2) 313 К; 3) 323 К.

| № варианта | Адсорбат | Изотермы адсорбции | | | | | | | |
|------------|--------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | | | | | | |
| 1 | Бензол | $p/p_s \cdot 10^3$ | 0,10 | 0,20 | 0,35 | 1,0 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| | | A , моль/кг | 0,96 | 1,4 | 1,8 | 1,8 | 2,56 | 2,78 | 2,86 |
| 2 | Циклогексан | $p/p_s \cdot 10^3$ | 0,1 | 0,15 | 0,3 | 1,0 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| | | A , моль/кг | 0,92 | 1,10 | 1,40 | 1,65 | 2,00 | 2,40 | 2,56 |
| 3 | Толуол | $p/p_s \cdot 10^3$ | 0,1 | 0,15 | 0,3 | 1,0 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| | | A , моль/кг | 1,52 | 1,80 | 2,00 | 2,20 | 2,40 | 2,65 | 2,78 |
| 4 | н-Гексан | $p/p_s \cdot 10^3$ | 0,1 | 0,15 | 0,3 | 1,0 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| | | A , моль/кг | 1,19 | 1,40 | 1,60 | 1,77 | 2,00 | 2,20 | 2,37 |
| 5 | н-Гептан | $p/p_s \cdot 10^3$ | 0,1 | 0,15 | 0,3 | 1,0 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| | | A , моль/кг | 1,32 | 1,50 | 1,60 | 1,77 | 2,00 | 2,20 | 2,28 |
| 6 | Хлороформ | $p/p_s \cdot 10^3$ | 0,1 | 0,15 | 0,3 | 1,0 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| | | A , моль/кг | 0,73 | 0,90 | 1,20 | 1,53 | 2,00 | 2,50 | 2,80 |
| 7 | Четырёххлористый углерод | $p/p_s \cdot 10^3$ | 0,1 | 0,15 | 0,3 | 1,0 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| | | A , моль/кг | 0,72 | 0,90 | 1,30 | 1,67 | 2,10 | 2,50 | 2,70 |

66. В таблице приведены данные об адсорбции паров бензола на микропористом активном угле при 293 К:

| | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| p , Па | 0,13 | 0,51 | 1,30 | 3,33 | 16,7 | 37,3 | 95,6 | 319,8 |
| A , моль/кг | 1,13 | 1,69 | 2,25 | 2,82 | 3,94 | 4,50 | 5,25 | 5,77 |

Рассчитайте и постройте для бензола и одного из адсорбатов, указанных в нижеследующей таблице, характеристические кривые и изотермы адсорбции:

| № варианта | Адсорбат | Коэффициент аффинности | T, К |
|---------------|-----------------------|---------------------------|------|
| 1 | Гексан | 1,29 | 283 |
| 2 | | | 293 |
| 3 | | | 303 |
| 4 | | | 313 |
| 5 | | | 323 |
| 6 | Гептан | 1,46 | 283 |
| 7 | | | 293 |
| 8 | | | 303 |
| 9 | | | 313 |
| 10 | Метанол | 0,40 | 323 |
| 11 | | | 283 |
| 12 | | | 293 |
| 13 | | | 303 |
| 14 | | | 313 |
| 15 | Муравьиная кислота | 0,61 | 323 |
| 16 | | | 283 |
| 17 | | | 293 |
| 18 | | | 303 |
| 19 | | | 313 |
| 20 | Толуол | 1,25 | 323 |
| 21 | | | 283 |
| 22 | | | 293 |
| 23 | | | 303 |
| 24 | | | 313 |
| 25 | Уксусная кислота | 0,97 | 323 |
| 26 | | | 283 |
| 27 | | | 293 |
| 28 | | | 303 |
| 29 | | | 313 |
| 30 | Хлороформ | 0,87 | 323 |
| 31 | | | 283 |
| 32 | | | 293 |
| 33 | | | 303 |
| 34 | | | 313 |
| 35 | | | 323 |

67. Используя данные об изотерме адсорбции этана на цеолите, приведенные ниже, определите объем пор цеолита в м³/кг. Предполагается, что изотерма описывается уравнением Дубинина – Радushкевича.

| | | | | |
|------------------------------|------|------|------|------|
| $p \cdot 10^{-3}, \text{Па}$ | 37 | 74 | 111 | 185 |
| $A, \text{моль/кг}$ | 2,37 | 2,53 | 2,63 | 2,75 |

Давление насыщенного пара этана составляет $37 \cdot 10^5$ Па, молярный объем этана равен $64 \text{ см}^3/\text{моль}$.

68. Используя данные об изотерме адсорбции паров бензола на микропористом адсорбенте, приведенные ниже, определите объем пор адсорбента в $\text{м}^3/\text{кг}$. Предполагается, что изотерма описывается уравнением Дубинина – Радушкевича.

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| p/p_s | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 |
| A , моль/кг | 1,25 | 1,55 | 1,70 | 1,80 |

69. Используя данные об изотерме адсорбции паров бензола на микропористой саже, приведенные ниже, определите объем пор адсорбента в $\text{м}^3/\text{кг}$. Предполагается, что изотерма описывается уравнением Дубинина – Радушкевича.

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | |
|------------|--------------------|------|------|------|------|
| 1 | p/p_s | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 |
| | моль/кг | 1,70 | 2,19 | 2,47 | 2,70 |
| 2 | p/p_s | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 |
| | A , моль/кг | 0,40 | 0,55 | 0,65 | 0,72 |
| 3 | p/p_s | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 |
| | моль/кг | 1,04 | 1,38 | 1,56 | 1,70 |

70. Используя данные об изотерме адсорбции паров гептана при температуре 293 К на микропористом цеолите, приведенные ниже, определите объем пор адсорбента в $\text{м}^3/\text{кг}$. Предполагается, что изотерма описывается уравнением Дубинина – Радушкевича.

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | | | | |
|------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | p/p_s | 0,02 | 0,03 | 0,055 | 0,07 | 0,09 | 0,12 | 0,15 |
| | моль/кг | 1,47 | 2,05 | 3,01 | 3,50 | 4,00 | 4,44 | 4,90 |
| 2 | $(p/p_s) \cdot 10^3$ | 10,00 | 20,00 | 50,00 | 70,00 | 120,00 | 140,00 | 180,00 |
| | A , моль/кг | 0,60 | 1,05 | 1,95 | 2,36 | 3,05 | 3,20 | 3,50 |
| 3 | $(p/p_s) \cdot 10^3$ | 20,0 | 50,0 | 70,0 | 90,0 | 110,0 | 130,0 | 170,0 |
| | A , моль/кг | 1,0 | 1,8 | 2,2 | 2,5 | 2,8 | 3,0 | 3,3 |
| 4 | $(p/p_s) \cdot 10^3$ | 10,00 | 15,00 | 20,00 | 25,00 | 30,00 | 35,00 | 40,00 |
| | A , моль/кг | 0,50 | 0,70 | 0,85 | 1,00 | 1,10 | 1,20 | 1,30 |
| 5 | $(p/p_s) \cdot 10^3$ | 40,0 | 70,0 | 95,0 | 115,0 | 130,0 | 170,0 | 190,00 |

| | | | | | | | | |
|---|------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| | A , моль/кг | 2,0 | 2,4 | 2,7 | 2,8 | 2,9 | 3,1 | 3,2 |
| 6 | $(p/p_s)10^3$ | 10,0 | 20,0 | 40,0 | 60,0 | 80,0 | 130,0 | 200,0 |
| | A , моль/кг | 2,1 | 2,6 | 3,1 | 3,4 | 3,7 | 4,0 | 4,2 |

71. Используя данные об изотерме адсорбции азота на микропористом адсорбенте (77 К), приведенные ниже, определите объем пор адсорбента в м³/кг. Предполагается, что изотерма описывается уравнением Дубинина – Радужкевича. Плотность жидкого азота примите равной 1,25 г/см³.

| № варианта | Изотермы адсорбции | | | | | | |
|---------------|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | p/p_s | 0,01 | 0,03 | 0,05 | 0,07 | 0,09 | 0,11 |
| | моль/кг | 7,42 | 8,58 | 8,96 | 9,25 | 9,51 | 9,63 |
| 2 | $(p/p_s)10^3$ | 2,00 | 6,00 | 10,00 | 30,00 | 60,00 | 80,00 |
| | A , моль/кг | 7,33 | 8,33 | 8,61 | 9,72 | 10,48 | 10,82 |
| 3 | $(p/p_s)10^3$ | 2,00 | 6,00 | 10,00 | 30,00 | 60,00 | 80,00 |
| | A , моль/кг | 6,68 | 7,41 | 7,76 | 8,42 | 8,80 | 8,95 |
| 4 | $(p/p_s)10^3$ | 5,00 | 8,00 | 10,00 | 27,00 | 60,00 | 80,00 |
| | A , моль/кг | 0,60 | 0,80 | 0,90 | 1,40 | 1,90 | 2,10 |
| 5 | $(p/p_s)10^3$ | 2,50 | 6,00 | 10,00 | 30,00 | 60,00 | 80,00 |
| | A , моль/кг | 0,48 | 0,58 | 0,64 | 0,76 | 0,83 | 0,86 |
| 6 | $(p/p_s)10^3$ | 2,00 | 7,00 | 14,00 | 30,00 | 50,00 | 70,00 |
| | A , моль/кг | 6,96 | 7,78 | 8,18 | 8,58 | 8,85 | 9,04 |
| 7 | $(p/p_s)10^3$ | 4,00 | 10,00 | 20,00 | 40,00 | 60,00 | 80,00 |
| | A , моль/кг | 5,93 | 6,37 | 6,70 | 6,98 | 7,17 | 7,28 |
| 8 | p/p_s | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,10 |
| | моль/кг | 6,30 | 6,68 | 6,98 | 7,16 | 7,28 | 7,40 |
| 9 | $(p/p_s)10^3$ | 2,00 | 7,00 | 14,00 | 30,00 | 50,00 | 80,00 |
| | A , моль/кг | 5,79 | 6,36 | 6,65 | 6,92 | 7,12 | 7,30 |
| 10 | $(p/p_s)10^3$ | 4,00 | 10,00 | 20,00 | 40,00 | 60,00 | 100,00 |
| | A , моль/кг | 6,07 | 6,46 | 6,76 | 7,04 | 7,19 | 7,32 |

72. В нижеследующей таблице приведены изостеры адсорбции паров органических веществ на активированном угле. Рассчитайте значения изостерической теплоты адсорбции.

| № варианта | Адсорбат | мол./кг | Температура, К | | | | |
|---------------|------------------|---------|--------------------------|------|------|------|-------|
| | | | 283 | 293 | 303 | 313 | 323 |
| | | | Равновесное давление, Па | | | | |
| 1 | Бензол | 2,0 | 60 | 105 | 180 | 290 | 380 |
| | | 2,5 | 80 | 120 | 220 | 350 | 540 |
| | | 3,0 | 100 | 160 | 280 | 420 | 650 |
| | | 3,5 | 110 | 200 | 310 | 550 | 1150 |
| | | 4,0 | 250 | 500 | 1100 | 2100 | 4000 |
| 2 | н-Гексан | 0,5 | 40 | 60 | 90 | 185 | 210 |
| | | 1,0 | 70 | 110 | 175 | 270 | 400 |
| | | 1,5 | 100 | 160 | 260 | 400 | 600 |
| | | 2,0 | 130 | 230 | 360 | 560 | 850 |
| | | 2,5 | 190 | 320 | 540 | 880 | 1440 |
| 3 | н-Гептан | 0,5 | 15 | 20 | 39 | 60 | 92 |
| | | 1,0 | 22 | 41 | 72 | 120 | 182 |
| | | 1,5 | 38 | 64 | 108 | 178 | 280 |
| | | 2,0 | 48 | 82 | 142 | 235 | 368 |
| | | 2,5 | 160 | 380 | 800 | 1500 | 3000 |
| 4 | Октан | 2,0 | 10 | 25 | 70 | 150 | 280 |
| | | 2,1 | 20 | 50 | 110 | 220 | 460 |
| | | 2,2 | 35 | 80 | 190 | 390 | 760 |
| | | 2,3 | 65 | 155 | 340 | 760 | — |
| 5 | Толуол | 3,0 | 30 | 50 | 120 | 230 | 445 |
| | | 3,1 | 32 | 60 | 155 | 300 | 560 |
| | | 3,2 | 40 | 100 | 200 | 380 | 780 |
| | | 3,3 | 60 | 140 | 280 | 580 | 1100 |
| | | 3,4 | 90 | 200 | 420 | 800 | 1560 |
| 6 | Уксусная кислота | 5,5 | 10 | 25 | 60 | 120 | 240 |
| | | 5,8 | 20 | 40 | 100 | 195 | 460 |
| | | 6,0 | 25 | 60 | 125 | 260 | 540 |
| | | 6,2 | 40 | 80 | 180 | 380 | 750 |
| | | 6,5 | 70 | 150 | 340 | 740 | 1500 |
| 7 | Хлорбензол | 2,0 | 8 | 12 | 28 | 48 | 78 |
| | | 2,5 | 10 | 20 | 37 | 60 | 95 |
| | | 3,0 | 10 | 22 | 40 | 70 | 100 |
| | | 3,5 | 30 | 60 | 140 | 300 | 580 |
| | | 3,7 | 60 | 140 | 320 | 700 | 1360 |
| 8 | Хлороформ | 3,0 | 200 | 300 | 500 | 780 | 1100 |
| | | 3,6 | 210 | 400 | 600 | 900 | 1300 |
| | | 4,0 | 220 | 420 | 980 | 1780 | 3000 |
| | | 4,3 | 500 | 1000 | 1900 | 3700 | 6450 |
| | | 4,5 | 850 | 2000 | 3400 | 6500 | 13500 |

73. Растворённое в воде ПАВ адсорбируется на межфазной поверхности «вода – воздух» в соответствии с уравнением Ленгмюра. При

равновесной концентрации ПАВ, равной c_1 , степень заполнения поверхности составляет θ . Рассчитайте поверхностное натяжение раствора на границе «вода – воздух» при 298 К при концентрации ПАВ, равной c_2 , используя данные, приведенные в нижеследующей таблице (площадь, занимаемую молекулой ПАВ в монослое, примите равной $0,3 \text{ нм}^2$):

| № варианта | ПАВ | c_1 , моль/м ³ | θ | c_2 , моль/м ³ |
|---------------|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|
| 1 | Бутанол | 2,40 | 0,05 | 7,00 |
| 2 | | 5,05 | 0,10 | 3,55 |
| 3 | | 8,02 | 0,15 | 4,18 |
| 4 | | 19,48 | 0,30 | 1,00 |
| 5 | | 30,30 | 0,40 | 6,25 |
| 6 | Пентанол | 2,52 | 0,15 | 9,50 |
| 7 | | 3,57 | 0,20 | 2,00 |
| 8 | | 4,76 | 0,25 | 3,22 |
| 9 | | 6,12 | 0,30 | 4,18 |
| 10 | | 7,69 | 0,35 | 5,55 |
| 11 | Гексанол | 0,80 | 0,15 | 10,60 |
| 12 | | 1,51 | 0,25 | 5,80 |
| 13 | | 3,03 | 0,40 | 2,00 |
| 14 | | 4,55 | 0,50 | 8,53 |
| 15 | | 6,80 | 0,60 | 1,00 |
| 16 | Гептанол | 0,36 | 0,20 | 10,00 |
| 17 | | 0,61 | 0,30 | 7,00 |
| 18 | | 0,95 | 0,40 | 5,00 |
| 19 | | 2,14 | 0,60 | 4,00 |
| 20 | | 3,33 | 0,70 | 1,00 |
| 21 | Октанол | 0,11 | 0,20 | 4,00 |
| 22 | | 0,30 | 0,40 | 3,50 |
| 23 | | 0,50 | 0,53 | 3,30 |
| 24 | | 0,67 | 0,60 | 2,50 |
| 25 | | 1,04 | 0,70 | 1,00 |
| 26 | Нонанол | 0,06 | 0,30 | 0,70 |
| 27 | | 0,11 | 0,44 | 0,24 |
| 28 | | 0,16 | 0,54 | 0,45 |
| 29 | | 0,20 | 0,60 | 0,60 |
| 30 | | 0,56 | 0,80 | 1,00 |
| 31 | Деканол | 0,03 | 0,42 | 0,80 |
| 32 | | 0,04 | 0,48 | 0,01 |
| 33 | | 0,05 | 0,53 | 0,60 |
| 34 | | 0,07 | 0,62 | 0,08 |
| 35 | | 0,10 | 0,70 | 0,20 |

74. Ниже приведена зависимость поверхностного давления π адсорбционной пленки *n*-гексилового спирта от его концентрации c в водном растворе, измеренная при 285 К:

| | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| $c \cdot 10^4$, моль/л | 6,2 | 8,1 | 12,5 | 17,2 | 25,0 | 34,3 | 49 | 68,6 | 98,0 |
| $\pi \cdot 10^3$, Н/м | 2,3 | 2,5 | 3,9 | 5,7 | 7,9 | 9,4 | 13,4 | 16,3 | 19,0 |

Используя адсорбционное уравнение Гиббса, рассчитайте и постройте изотерму адсорбции, на основе которой определите площадь, занимаемую в монослое одним молекул и одной молекулой спирта.

75. При измерении адсорбции стеариновой кислоты из ее растворов в *n*-гексане различных концентраций c на порошке стали получена изотерма адсорбции, приведенная ниже:

| | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $c \cdot 10^5$, моль/л | 4 | 7 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| $A \cdot 10^3$, кг/кг | 0,81 | 0,90 | 1,30 | 1,47 | 1,60 | 1,70 |

Предполагая, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра, рассчитайте удельную поверхность порошка стали, принимая площадь, занимаемую молекулой стеариновой кислоты в насыщенном монослое, равной $0,20 \text{ нм}^2$.

76. Ниже приведены данные, характеризующие адсорбцию различных ПАВ при температуре 293 К на границе «водный раствор – воздух»: K – константа уравнения Ленгмюра; c – равновесная концентрация ПАВ; σ – соответствующее значение поверхностного натяжения на границе «водный раствор – воздух».

| № варианта | ПАВ | K , $\text{м}^3/\text{моль}$ | c , моль/ м^3 | σ , мДж/ м^2 |
|---------------|----------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 1 | Бутанол | 0,022 | 2,5 | 72,00 |
| 2 | | | 4,0 | 71,55 |
| 3 | | | 7,0 | 70,72 |
| 4 | | | 10,0 | 69,92 |
| 5 | | | 12,0 | 69,42 |
| 6 | Пентанол | 0,070 | 2,5 | 70,46 |
| 7 | | | 4,0 | 69,24 |
| 8 | | | 7,0 | 67,09 |
| 9 | | | 10,0 | 65,22 |
| 10 | | | 12,0 | 64,09 |
| 11 | Гексанол | 0,220 | 0,5 | 71,27 |
| 12 | | | 1,0 | 69,93 |
| 13 | | | 1,5 | 68,70 |
| 14 | | | 2,0 | 67,57 |

| | | | | |
|----|----------|-------|-----|-------|
| 15 | | | 3,0 | 65,55 |
| 16 | Гептанол | 0,700 | 0,2 | 70,89 |
| 17 | | | 0,7 | 67,09 |
| 18 | | | 1,5 | 62,56 |
| 19 | | | 3,0 | 56,68 |
| 20 | | | 6,0 | 49,34 |
| 21 | Октанол | 2,25 | 0,1 | 69,89 |
| 22 | | | 0,5 | 62,04 |
| 23 | | | 1,0 | 56,01 |
| 24 | | | 1,3 | 53,33 |
| 25 | | | 3,0 | 43,67 |
| 26 | Нонанол | 7,20 | 0,2 | 60,08 |
| 27 | | | 0,5 | 51,08 |
| 28 | | | 0,7 | 47,21 |
| 29 | | | 1,0 | 42,87 |
| 30 | | | 1,5 | 37,70 |
| 31 | Деканол | 23,0 | 0,1 | 55,80 |
| 32 | | | 0,2 | 48,29 |
| 33 | | | 0,5 | 36,89 |
| 34 | | | 0,7 | 32,44 |
| 35 | | | 1,0 | 27,62 |

Рассчитайте величину адсорбции ПАВ при указанной концентрации, используя уравнение Ленгмюра.

77. Ниже приведены данные об изотермах адсорбции жирных кислот из растворов в толуоле на силикагеле и из водных растворов на неполярном углеродном адсорбенте:

| Адсорбат | Адсорбент – силикагель | | Углеродный адсорбент | |
|---------------------|------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | <i>c</i> , ммоль/л | <i>A</i> , моль/кг | <i>c</i> , ммоль/л | <i>A</i> , моль/кг |
| Уксусная кислота | 8 | 0,648 | 1,0 | 0,800 |
| | 10 | 0,810 | 1,5 | 1,200 |
| Пропионовая кислота | 10 | 0,276 | 0,5 | 1,240 |
| | 15 | 0,430 | 0,8 | 1,980 |
| Масляная кислота | 10 | 0,092 | 0,2 | 1,500 |
| | 15 | 0,140 | 0,25 | 1,860 |

Принимая, что изотермы адсорбции при указанных концентрациях описываются уравнением Генри, проверьте применимость правила Дюкло – Траубе и его обратимость при адсорбции жирных кислот на твердых адсорбентах.

78. При исследовании адсорбции уксусной кислоты на древесном угле из водных растворов объемом 200 мл получены следующие результаты:

| Масса угля, г | 3,96 | 3,94 | 4,00 | 4,12 | 4,04 | 4,00 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Концентрация кислоты, ммоль/л | | | | | | |
| До введения угля | 503,00 | 252,20 | 126,00 | 62,80 | 31,40 | 15,70 |
| После установления равновесия | 434,00 | 202,00 | 89,90 | 34,70 | 11,30 | 3,33 |

Рассчитайте изотерму адсорбции и проверьте применимость уравнения Фрейндлиха для описания этой изотермы. В положительном случае определите константы этого уравнения.

79. При изучении поверхностных адсорбционных пленок на весах Ленгмюра на поверхность воды наносили бензольный раствор пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOH$ концентрацией 0,4 % мас. Взвешиванием определили, что масса 100 капель этого раствора равна 0,33 г. На поверхность воды между двумя перегородками нанесли 5 капель раствора. После испарения бензола на поверхности осталась пленка из молекул кислоты (эта кислота практически нерастворима в воде). При передвижении подвижной перегородки по направлению к неподвижной зарегистрировано резкое увеличение поверхностного давления, когда расстояние между перегородками составило 23 см в длину и 14 см в ширину. Определите площадь, занимаемую одной молекулой, при образовании монослоя на поверхности. Рассчитайте толщину адсорбционного слоя. Плотность пальмитиновой кислоты в конденсированной пленке равна $0,850 \text{ г/см}^3$.

80. В 200 мл 0,12 *N* раствора NaOH ввели 5 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита в H^+ -форме. После установления равновесия отфильтровали 100 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 20 мл 0,12 *N* раствора HCl. Определите полную обменную емкость катионита.

81. В 150 мл раствора H_2SO_4 концентрацией 0,11 моль/л ввели 3 г сильноосновного анионита в OH^- -форме. После установления равновесия ионного обмена отобрали 50 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 22 мл раствора KOH концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитайте полную обменную емкость анионита.

82. Полная обменная емкость сухого катионита в Na^+ -форме равна 4,8 г-экв/кг. Определите предельно возможное количество (в граммах) кобальта (II) и бария (II), которое может адсорбировать 1 кг исходного ионита из соответствующих растворов.

83. Полная обменная емкость анионита в Cl^- -форме равна 4,2 г-экв/кг. Рассчитайте предельно возможное количество (в граммах) кобальта (II) и золота (III), которое может сорбировать 1 кг исходного

ионита из растворов HCl , если указанные элементы находятся в виде комплексных анионов $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и $[\text{AuCl}_4]^-$.

84. Рассчитайте количество катионита в H^+ -форме и анионита в OH^- -форме, необходимое для обессоливания 1000 м^3 природной воды, содержащей $0,025 \text{ г/л NaCl}$, $0,04 \text{ г/л MgSO}_4$ и $0,12 \text{ г/л Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Полная обменная емкость катионита составляет $4,2 \text{ г-экв/кг}$, анионита – $3,5 \text{ г-экв/кг}$.

85. Определите, какое количество (в килограммах) морской воды можно обессолить с помощью хроматографических колонок, содержащих 1 кг катионита и 1 кг анионита, если динамическая обменная емкость каждого ионита равна $3,5 \text{ г-экв/кг}$. Концентрация солей, содержащихся в воде, в $\%$ мас.: $\text{NaCl} - 2,74$, $\text{MgCl}_2 - 0,33$, $\text{MgSO}_4 - 0,23$.

2. КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. МЕТОДЫ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

Важнейшими характеристиками многих дисперсных систем (особенно аэрозолей и дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой) являются размер и форма частиц (или в общем случае элементов дисперсной фазы), так как большая часть других свойств таких систем определяется именно этими параметрами. Определение этих параметров и является целью *дисперсионного анализа*. Реальные дисперсные системы являются, как правило, полидисперсными и могут содержать частицы, определяющий размер которых отличается на несколько порядков. Для таких систем определение некоторого *среднего размера* частиц является недостаточным, и для более полного описания конкретной системы необходимо установить *распределение частиц по размерам*, что также входит в задачу дисперсионного анализа.

Для проведения дисперсионного анализа было предложено довольно большое число методов, что обусловлено как разнообразием дисперсных систем и размеров частиц в них, так и ограничениями по интервалам размеров частиц, в пределах которых может быть использован тот или иной метод. Следует отметить, что не все методы дисперсионного анализа позволяют установить распределение частиц по размерам. Некоторые из них дают возможность оценить только средний размер частиц. Возможны различные способы усреднения размеров частиц. Вид их усреднения зависит от используемого метода дисперсионного анализа, вследствие чего найденные различными методами значения средних размеров частиц могут не совпадать.

Наиболее часто используются следующие виды усреднения размеров частиц в полидисперсных системах.

Среднечисленный диаметр \bar{d}_n – соответствует диаметру частиц такой моносистемной системы, у которой при том же числе частиц одинаковая сумма диаметров, что и в данной дисперсной системе:

$$\bar{d}_n = \sum_i \frac{n_i}{n_i} d_i = \sum_i f_{ni} d_i, \quad (2.1)$$

где n_i – число частиц в i -й фракции (диаметром d_i); n_i – суммарное число частиц в системе; $f_{ni} = n_i / \sum_j n_j$ – численная доля i -й фракции.

Среднеповерхностный диаметр \bar{d}_s соответствует диаметру частиц в моносистемной системе, которая имеет такую же суммарную поверхность, что и данная полидисперсная система:

$$\bar{d}_s = \sum_i \frac{n_i d_i^2}{n_i d_i^2} d_i = \sum_i f_{si} d_i, \quad (2.2)$$

где $f_{si} = n_i d_i^2 / \sum_i n_i d_i^2$ – поверхностная доля i -й фракции.

Среднемассовый или среднеемобильный диаметр \bar{d}_w соответствует диаметру в такой моносистемной системе, в которой суммарные масса или объем частиц такие же, как и в данной полидисперсной системе:

$$\bar{d}_w = \sum_i \frac{n_i d_i^3}{n_i d_i^3} d_i = \sum_i f_{wi} d_i, \quad (2.3)$$

где $f_{wi} = n_i d_i^3 / \sum_i n_i d_i^3$ – массовая (объемная) доля i -й фракции.

Среднемассовый диаметр частиц рассчитывают, например, по данным седиментационного анализа. Значения \bar{d}_w могут быть найдены также методом ситового анализа. Средний поверхностный диаметр \bar{d}_s определяют, изучая адсорбцию на частицах дисперсной фазы. Среднечисленный диаметр \bar{d}_n чаще всего находят методами оптической и электронной микроскопии. Если частицы имеют несферическую форму, их размеры характеризуют диаметром эквивалентной сферы $d_{э.с.}$. За $d_{э.с.}$ принимают диаметр частиц сферической формы, которые обладают такими же (какими-то определенными) свойствами, что и частицы данной

формы.

Усредненные размеры частиц \bar{d}_n , \bar{d}_s и \bar{d}_w одинаковы лишь для монодисперсных систем, а в полидисперсных системах они различны. При этом всегда $\bar{d}_w > \bar{d}_s > \bar{d}_n$, и чем более полидисперсна система, тем в большей степени различаются их значения. Поэтому степень полидисперсности систем часто характеризуют параметром

$$\Pi = \frac{\bar{d}_n}{\bar{d}_w}. \quad (2.4)$$

Естественно, что для монодисперсных систем $\Pi = 1$, а для полидисперсных систем $\Pi < 1$.

В отсутствие данных о средних размерах частиц, найденных с использованием разных методов усреднения, для характеристики степени полидисперсности исследуемой системы может использоваться коэффициент вариации (в процентах):

$$K_n = \frac{\sigma}{\bar{d}_n} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где σ – стандартное отклонение, которое характеризует широту распределения частиц по размерам.

Стандартное отклонение может быть рассчитано на основе тех же исходных данных, что и средний размер частиц. Например, стандартное отклонение для среднечисленного диаметра рассчитывается по следующему соотношению:

$$\sigma = \left\{ \sum_i \frac{n_i}{n_i} (d_i - \bar{d}_n)^2 \right\}^{1/2} = \left\{ \sum_i f_{ni} (d_i - \bar{d}_n)^2 \right\}^{1/2}. \quad (2.6)$$

Обычно система рассматривается как монодисперсная, если коэффициент вариации составляет менее 5% (или как максимум 10%).

Более точно полидисперсность систем отражают *гистограммы* (рис. 2.1) и *дифференциальные кривые распределения частиц по размерам* (рис. 2.2). При построении гистограммы по оси ординат откладывают значения содержания частиц в принятых интервалах размеров ΔQ_i (обычно в % от общего числа частиц в системе или их суммарной поверхности или массы), а по оси абсцисс – диаметр частиц. Гистограмму представляют в виде диаграммы, состоящей из нескольких прямоугольников (их число соответствует числу фракций), основания которых находятся между значениями диаметра от $d_i - \Delta d_i / 2$ до $d_i + \Delta d_i / 2$.

Такие гистограммы дают наглядное представление о степени полидисперсности анализируемых систем и содержании в них каждой фракции, поскольку интервалы диаметров во фракциях берутся одинаковыми.

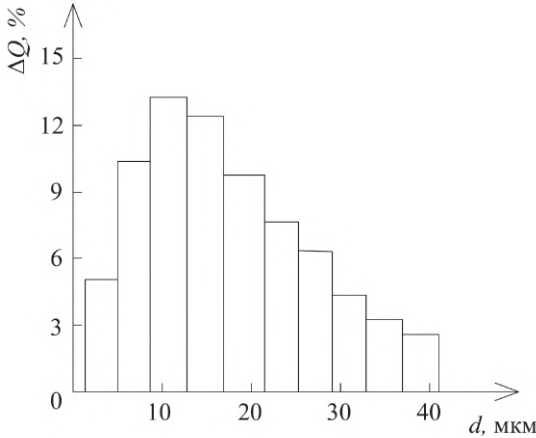


Рис. 2.1. Гистограмма распределения частиц по размерам

Здесь величины интервалов размеров Δd_i могут быть неодинаковыми. Дифференциальную кривую распределения частиц по размерам получают, построив на графике отдельные для каждого интервала от $d_i - \Delta d_i / 2$ до $d_i + \Delta d_i / 2$ прямоугольники и соединив средние точки их верхних оснований плавной кривой.

Для получения дифференциальной кривой численного распределения по оси ординат откладывают отношения $\Delta Q_{ni} / \Delta d_i$. Значение численного содержания каждой фракции в процентах вычисляют по формуле

$$\Delta Q_{ni} = \frac{n_i}{n_i} \cdot 100 = f_{ni} \cdot 100. \quad (2.7)$$

Для построения дифференциальных кривых массового и поверхностного распределения по размерам по оси ординат наносят соответственно $\Delta Q_{wi} / \Delta d_i$ и $\Delta Q_{si} / \Delta d_i$. Значения массового и поверхностного содержания фракций в процентах рассчитывают как

$$\Delta Q_{wi} = \frac{n_i d_i^3}{n_i d_i^3} \cdot 100 = f_{wi} \cdot 100, \quad (2.8)$$

При построении дифференциальных кривых распределения частиц по размерам (см. рис. 2.2) по оси абсцисс также отсчитываются значения их диаметров, а по оси ординат — отношение процентного содержания частиц в каком-то интервале размеров ΔQ_i к этому интервалу Δd_i , т.е. плотность

$$\Delta Q_{si} = \frac{n_i d_i^2}{n_i d_i^2} \cdot 100 = f_{si} \cdot 100. \quad (2.9)$$

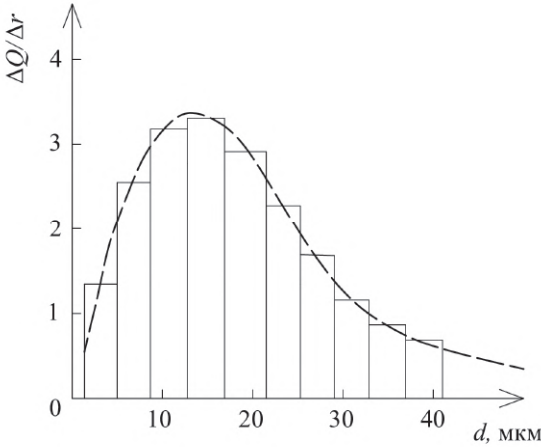


Рис. 2.2. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

Дифференциальные кривые численного, поверхностного и массового распределения частиц по размерам для одной и той же полидисперсной системы имеют вид, показанный на рис. 2.3. С уменьшением степени полидисперсности систем ширина дифференциальных кривых распределения становится уже, а их максимум увеличивается.

В пределе при

бесконечном числе фракций имеем

$$\lim_{\Delta d_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q_i}{\Delta d_i} \right) = \frac{dQ}{dd} = F(d_i), \quad (2.10)$$

где $F(d_i)$ – функция распределения (а точнее, численное значение функции распределения в i -й точке).

В соответствии со свойствами функции распределения можем записать:

$$df_i = F(d_i) dd_i \quad (2.11)$$

и

$$f_{12} = \int_{d_1}^{d_2} F(d_i) dd_i, \quad (2.12)$$

где df_i – доля частиц (в процентах) с размерами от d_i до $d_i + dd_i$; f_{12} – доля частиц (в процентах) с размерами от d_1 до d_2 . Графически эта доля частиц f_{12} равна площади под кривой функции распределения, ограниченной с двух сторон диаметрами d и d_2 .

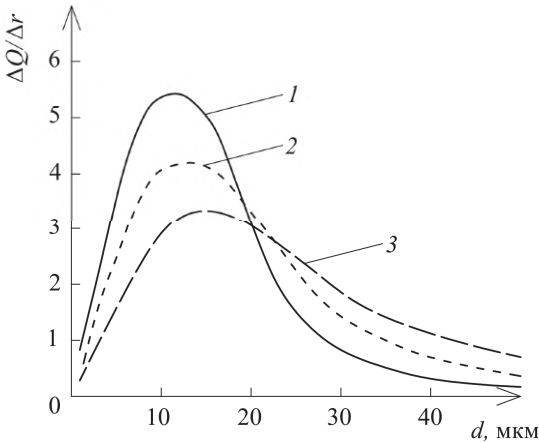


Рис. 2.3. Дифференциальные кривые численного (1), поверхностного (2) и массового (3) распределения частиц по размерам

систем (эмпирические, полуэмпирические и т. д.). Но пока наиболее часто используются *нормальное (распределение Гаусса) и логарифмически нормальное (или логнормальное) распределения*. Принимая общее содержание частиц за 100%, уравнение нормального распределения может быть записано как

$$F_G(d) = \frac{100}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{d - \bar{d}}{\sigma} \right)^2 \right\}, \quad (2.13)$$

где \bar{d} – *средний диаметр частиц, величина которого, как это отмечалось ранее, зависит от метода усреднения*; σ – *стандартное отклонение*.

Следует отметить, что в принципе отклонения от среднего простираются до бесконечности в обоих направлениях, но на практике основная часть распределения (68,2%) заключена в пределах от $\bar{d} - \sigma$ до $\bar{d} + \sigma$ и менее 0,3% находится вне интервала $\bar{d} \pm 3\sigma$.

Для построения *кумулятивной (интегральной) кривой распределения* уравнение (2.13) должно быть проинтегрировано:

¹ Квадрат этой величины представляет собой дисперсию распределения.

$$Q(d \leq d_i) = \frac{100}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{d_i} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{d - \bar{d}}{\sigma} \right)^2 \right\} dd = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t_i} \exp \left(-\frac{t^2}{2} \right) dt, \quad (2.14)$$

где $t = (d - \bar{d}) / \sigma$; $Q(d \leq d_i)$ – доля частиц (в процентах) с размерами от $-\infty$ до d_i .

Для расчета доли частиц $Q(d \geq d_i)$ интегрирование должно быть проведено в пределах от d_i до $+\infty$.

В случае логнормального распределения функция F имеет вид

$$F_G(\ln d) = \frac{100}{d \ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d - \ln \bar{d}_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right\}, \quad (2.15)$$

где σ_g – геометрическое стандартное отклонение (логарифм величины σ_g равен стандартному отклонению величины $\ln d$); \bar{d}_g – средний геометрический диаметр частиц, логарифм которого равен значению среднего логарифма диаметров $\ln \bar{d}_g = \overline{\ln d}$.

Как видно из уравнения (2.15), основное отличие логнормального распределения от распределения Гаусса заключается в том, что вместо d и \bar{d} используются $\ln d$ и $\overline{\ln d}$.

Следует отметить, что применимость того или иного распределения для описания состава конкретной дисперсной системы определяется главным образом способом получения этой системы. Так, в частности, распределение частиц по размерам, получаемых помолом, очень близко к логарифмически нормальному.

Основные методы дисперсионного анализа приведены в табл. 2.1, в которой также указаны приблизительные интервалы размеров частиц, в которых применимы эти методы.

Ситовой анализ используется в основном для грубодисперсных систем с твердыми частицами (порошков). В соответствии с этим методом представительная навеска исследуемого порошка массой m_{\max} последовательно пропускается через набор сит с постепенно уменьшающимся размером отверстий. После этого проводится взвешивание порошка, оставшегося на каждом из сит. Порошок массой m_i , оставшийся на i -м сите, содержит частицы, размер которых больше размера отвер-

ствий этого сита d_i , но меньше размеров отверстий предыдущего сита d_{i-1} . По величине m_i легко рассчитываются значения ΔQ_{wi} :

$$\Delta Q_{wi} = \frac{m_i}{m_{\max}} \cdot 100\% . \quad (2.16)$$

Получаемые таким образом данные позволяют построить гистограмму распределения частиц по размерам исследуемой системы и рассчитать среднемассовый размер частиц.

Таблица 2.1. *Приблизительные интервалы применимости методов дисперсионного анализа*

| Метод дисперсионного анализа | Интервал размеров частиц |
|------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Ситовой анализ | ≥ 50 мкм |
| Седиментация в поле тяжести | $1 \div 100$ мкм |
| Седиментация в центробежном поле (центрифугирование) | $50 \div 2000$ нм |
| Ультрацентрифугирование | $1 \div 1000$ нм |
| Счетчик Коултера | $0,6 \div 400$ мкм |
| Оптическая микроскопия | $\geq 0,2$ мкм |
| Электронная микроскопия | $1 \text{ нм} \div 5 \text{ мкм}$ |
| Ультрамикроскопия | $5 \div 700$ нм |
| Светорассеяние (жидкая дисперсионная среда) | $1 \text{ нм} \div 10 \text{ мкм}$ |
| Гидродинамическая хроматография | $10 \div 1000$ нм |

Более широкими возможностями с точки зрения нижнего предела применимости обладают методы дисперсионного анализа, базирующиеся на кинетических свойствах свободнодисперсных систем.

В свободнодисперсных системах в зависимости от размеров частиц возможны различные кинетические явления. Для ультрамикрорегетогенных систем (золей), размеры частиц в которых составляют $10^{-9} \div 10^{-7}$ м ($1 \div 100$ нм), характерно броуновское (тепловое) движение. Вследствие этого к таким дисперсным системам применимы все законы молекулярно-кинетической теории.

Общим законом, которому подчиняется тепловое движение частиц, является закон Эйнштейна – Смолуховского, установленный в начале XX в.:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau , \quad (2.17)$$

где $\bar{\Delta}$ – среднеквадратичный сдвиг частицы по выбранному направлению (по одной из осей координат) за время τ ; D – коэффициент диффузии частицы, который в соответствии с уравнением Эйнштейна за-

висит от температуры T и коэффициента трения B :

$$D = \frac{k_B T}{B}, \quad (2.18)$$

где k_B – константа Больцмана.

Учитывая, что для сферических частиц $B = 6\pi\eta r$, формулы (2.17) и (2.18) принимают вид:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} \tau \quad \text{и} \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (2.19)$$

где η – вязкость дисперсионной среды; r – радиус частицы.

Справедливость последних соотношений многократно и успешно проверена экспериментально. Строгое соблюдение закона Эйнштейна – Смолуховского, имеющего молекулярно-кинетическую природу, означает, что для зольей справедливы и другие законы молекулярно-кинетической теории. В частности, для лиозольей может быть использовано уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления:

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT = \nu k_B T, \quad (2.20)$$

где π – осмотическое давление; ν – число частиц в единице объема (частичная концентрация).

Для аэрозолей справедлив газовый закон Клапейрона – Менделеева:

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = N k_B T, \quad (2.21)$$

где n и N – число молей частиц и общее число частиц в объеме аэрозоля соответственно.

Исследование кинетических свойств дисперсных систем позволяет определять размеры частиц дисперсной фазы, а в некоторых случаях и дисперсный состав – распределение частиц по размерам.

Размеры частиц, совершающих броуновское движение, согласно (2.19), можно установить, измеряя коэффициент диффузии D или значения $\bar{\Delta}$ через разные промежутки времени. Для вычисления размеров частиц по формулам (2.19) необходимо знать вязкость дисперсионной среды при температуре эксперимента. Метод *осмометрии* (измерение осмотического давления π) также можно использовать для определения размеров частиц в зольях. Осмотическое давление очень сильно зависит от размеров частиц (π обратно пропорционально диаметру частиц в кубе), поэтому этот метод обычно применяется для определения дисперсности агрегативно устойчивых систем, в которых во время измерений

коагуляция не происходит. В случае неустойчивых золей метод осмометрии позволяет изучать протекание в них агрегации частиц и выявлять основные факторы, влияющие на этот процесс.

Из соотношений (2.19) следует, что с ростом размеров частиц интенсивность броуновского движения ослабевает и при размерах, превышающих доли микрометра (конкретное значение этого размера зависит в первую очередь от плотности частиц дисперсной фазы), они перестают участвовать в тепловом движении. Это приводит к тому, что в свободнодисперсных системах, размеры частиц дисперсной фазы которых превышают этот предел, наблюдается другое явление – *седиментация*, то есть оседание (или всплывание – обратная седиментация) частиц под действием силы тяжести. Оседание одиночной частицы при условии постоянства скорости и ламинарного режима обтекания ее дисперсионной средой подчиняется следующему уравнению:

$$u = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{B}, \quad (2.22)$$

где V – объем частицы; g – ускорение свободного падения; ρ и ρ_0 – плотность частицы и дисперсионной среды соответственно.

Метод дисперсионного анализа, базирующийся на использовании уравнения (2.22), называется *седиментационным анализом*. Седиментационный анализ в гравитационном поле применяется в основном для систем с довольно крупными частицами, таких как суспензии и эмульсии. Для частиц сферической формы, выразив их объем V через радиус ($V = \frac{4}{3}\pi r^3$) и учитывая, что в соответствии с законом Стокса коэффициент трения $B = 6\pi\eta r$, имеем:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (2.23)$$

В основе седиментационного анализа в гравитационном поле лежит нахождение зависимости массы осевших частиц m_Σ от времени седиментации τ . Графическая зависимость массы осевших частиц от времени осаждения носит название кривой седиментации (рис. 2.4). Она и представляет собой исходную информацию, необходимую для расчета размеров частиц и их распределения по размерам.

Для монодисперсных систем (суспензий) зависимости $m_\Sigma = f(\tau)$ должны иметь вид прямых, проходящих через начало координат, что вытекает из следующего очевидного соотношения:

$$m_{\Sigma} = \frac{m_{\max}}{h} u \tau, \quad (2.24)$$

где m_{\max} – масса всех частиц в суспензии; h – высота её столба.

В этом случае скорость седиментации u легко определяется по величине тангенса угла наклона прямых, и это позволяет далее рассчитывать диаметр частиц по соотношению (2.23).

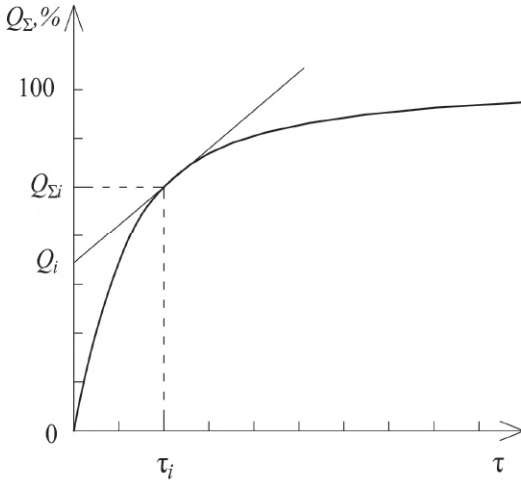


Рис. 2.4. Кривая седиментации полидисперсной системы

Если в дисперсной системе содержатся частицы разных размеров, зависимость $m_{\Sigma} = f(\tau)$ графически выражается кривой, выпуклой по отношению к оси времени и стремится к пределу, равному массе всех частиц, имевшихся в суспензии. Масса частиц $m_{\Sigma i}$, осевших к данному моменту времени τ_i , выражается уравнением Одена:

$$m_{\Sigma i} = m_i + \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau=\tau_i} \tau_i, \quad (2.25)$$

где m_i – масса частиц, осевших полностью из суспензии к моменту времени τ_i .

Следует отметить, что при обработке кривых седиментации значения m обычно выражают в виде доли (в процентах) от массы всех частиц m_{\max} , имевшихся в суспензии, то есть $\frac{m_{\Sigma i}}{m_{\max}} 100\% = Q_{\Sigma i}$. В этом

случае в соответствии с уравнением (2.25) доля частиц Q_i , седиментация которых завершилась к любому моменту времени τ_i , равна

$$Q_i = Q_{\Sigma i} - \left(\frac{dQ_{\Sigma}}{d\tau} \right)_{\tau=\tau_i} \tau_i, \quad (2.26)$$

где $Q_{\Sigma i}$ – доля частиц (в процентах), накопившихся в осадке к моменту времени τ_i (включает частицы всех размеров).

Таким образом, величина Q_i включает частицы с радиусами от максимального r_{\max} до r_i . Величина Q_i может быть найдена как отрезок, отсекаемый на оси ординат касательной, проведенной к кривой седиментации в точке, соответствующей времени τ_i (см. рис. 2.4). По величине τ_i с использованием уравнения (2.23) рассчитывается радиус частиц r_i , выпавших из системы нацело.

Возможны и другие варианты обработки кривой седиментации, например с использованием аналитической функции, описывающей кривую седиментации (см. лабораторную работу 9). В этом случае величину Q_i находят дифференцированием этой функции с последующим расчетом по уравнению (2.26). Конечным результатом обработки в обоих случаях является зависимость $Q_i = f(r_i)$, представляющая собой интегральную кривую распределения массы частиц по радиусам. Далее, дифференцированием этой кривой, получают дифференциальную кривую распределения частиц по размерам.

Самостоятельный интерес представляют дисперсные системы, содержащие частицы с таким размером, что они одновременно и седиментируют и участвуют в тепловом движении. Седиментация в этом случае вызывает появление градиента концентрации частиц по высоте столба, а это, в свою очередь приводит к диффузионному потоку частиц, который направлен против седиментационного потока. При равенстве этих потоков в системе устанавливается *седиментационно-диффузионное равновесие* с вполне определенным распределением концентрации частиц по высоте столба. Это распределение описывается гипсометрическим законом Лапласа:

$$v_h = v_0 \exp \left[-\frac{Vg(\rho - \rho_0)}{k_B T} h \right] \quad \text{или} \quad \ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{k_B T} h, \quad (2.27)$$

где v_h – частичная концентрация на высоте h ; v_0 – частичная концентрация на высоте $h = 0$.

Если задаться отношением концентраций, равным основанию натуральных логарифмов $v_0 / v_h = e$, то высота h_e , соответствующая этому отношению, выступает в качестве характеристики седиментационной устойчивости дисперсной системы:

$$h_e = \frac{k_B T}{Vg(\rho - \rho_0)}. \quad (2.28)$$

Из последнего соотношения следует, что седиментационная устойчивость дисперсной системы определяется размером частиц, температурой, разностью плотностей частиц и дисперсионной среды.

Метод определения размеров частиц, базирующийся на использовании гипсометрического закона Лапласа (2.27), применим в довольно узком интервале размеров ($\sim 0,3 \div 1,0$ мкм), вследствие чего этот метод определения дисперсности применяется очень редко. Это обусловлено очень медленным установлением седиментационно-диффузионного равновесия в поле гравитации, особенно для мелких частиц. Для нахождения размеров частиц этим методом обычно определяют их концентрацию на нескольких различных высотах. Радиус частиц рассчитывают по формуле:

$$r = \left[\frac{3k_B T \ln(v_0/v_h)}{4\pi(\rho - \rho_0)gh} \right]^{1/3}. \quad (2.29)$$

В случае высокодисперсных систем, таких как золи, микроэмульсии, методы седиментационно-диффузионного равновесия и седиментационного анализа в гравитационном поле, как правило, оказываются непригодными. Это связано с тем, что в таких системах даже при большой разности плотностей дисперсной фазы ρ и дисперсионной среды ρ_0 частицы совершают только хаотические движения и не осаждаются, в результате чего их концентрация во всем объеме практически постоянна. Поэтому дисперсионный анализ ультрамикрорегетерогенных систем указанными методами проводят в более сильных полях – *центробежных*, в которых ускорение свободного падения g может быть увеличено в тысячи и даже сотни тысяч раз. С помощью современных ультрацентрифуг можно определять размеры самых маленьких частиц диаметром всего несколько нанометров.

При расчете размеров частиц по данным седиментационного анализа в центрифуге можно воспользоваться уравнением (2.22), заменив в нем g на центробежное ускорение $a = \omega^2 x$ (где ω – угловая скорость вращения ротора центрифуги, x – расстояние от центра вращения до центра частицы). Принимая, что x_0 – начальное расстояние от частицы до оси вращения ротора, а x – положение частицы к моменту времени τ , из формулы (2.22) получаем

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}{B}. \quad (2.30)$$

Для частиц сферической формы радиусом r , согласно (2.30), имеем:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}{9\eta} \quad \text{и} \quad r = \sqrt{\frac{9\eta \ln\left(\frac{x}{x_0}\right)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}}. \quad (2.31)$$

Таким образом, для нахождения размеров частиц методом скоростной седиментации в центробежном поле достаточно определить путь, пройденный ими за время τ , и знать угловую скорость вращения ротора ω , разность плотностей $\rho - \rho_0$, а также вязкость среды η .

При использовании метода седиментационно-диффузионного равновесия в центрифуге радиус частиц рассчитывается по формуле:

$$r = \left[\frac{3kT \ln(v_2/v_1)}{2\pi\omega^2(\rho - \rho_0)(x_1^2 - x_2^2)} \right]^{1/3}, \quad (2.32)$$

где v_1 и v_2 – частичная концентрация на расстояниях x_1 и x_2 от оси вращения ротора при установлении равновесия ($x_2 > x_1$).

Следует отметить, что дисперсионный анализ с помощью центрифуги очень часто применяется не только для систем с частицами малых размеров, но и для микрогетерогенных систем, если разность $\rho - \rho_0$ небольшая. Скоростная седиментация и седиментационно-диффузионное равновесие в центробежном поле являются одними из основных методов определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров.

Распределение частиц по размерам в свободнодисперсных системах может быть также установлено с использованием так называемых *счетчиков электрических импульсов*. Наиболее известным из них является *счетчик Коултера*. Принцип работы такого прибора довольно прост. Известный объем суспензии прокачивается через маленькое отверстие, которое имеет по одному электроду на каждой его стороне. В качестве дисперсионной среды используется раствор электролита (~5%-ный раствор соли). Прохождение частицы через отверстие влияет на величину тока, протекающего между электродами. При этом изменения сопротивления могут быть усилены в форме импульсов напряжения и подсчитаны. Если диаметр отверстия точно известен, величина тока стабилизирована, а коэффициент усиления также известен, высота каждого импульса тока становится пропорциональной объему частицы, проходящей через отверстие. Подсчитывая число импульсов и используя электронный анализатор высоты импульсов, можно конвертировать эту информацию в интегральную и дифференциальную кривые распре-

деления частиц по размерам и рассчитать среднеобъемный размер частиц.

Общий рабочий интервал прибора определяется размером используемого отверстия: минимальный диаметр отверстия обычно составляет примерно 16 мкм (минимальный определяемый размер при этом составляет примерно 0,3 мкм). На практике обычно нижний предел составляет 0,6 мкм (при использовании трубки диаметром 30 мкм), потому что отверстие с наименьшим диаметром очень быстро забивается и необходимо тщательное удаление крупных частиц (особенно хлопьеобразных агрегатов). Наибольший размер отверстия составляет 1000 мкм, так что верхний предел равен примерно 400 мкм. Концентрация дисперсной фазы в исследуемой системе должна быть низкой, чтобы снизить возможность того, чтобы две частицы проходили через отверстие близко друг к другу и одновременно, что воспринимается как одна, более крупная частица. Из изложенного также следует, что при использовании рассматриваемого метода должна быть обеспечена агрегативная устойчивость исследуемой системы (по крайней мере на время анализа).

Более полную информацию о размере и форме частиц позволяют получать *оптическая и электронная микроскопия*.

Оптический или световой микроскоп представляет собой оптическую систему с двумя ступенями увеличения – объективом и окуляром. Объект освещается источником света через коллектор и конденсор. Объектив создает перевернутое и увеличенное изображение объекта, которое рассматривается через окуляр. Окуляр предназначен для создания дополнительного увеличения.

Возможность наблюдения дисперсных частиц с помощью оптического микроскопа ограничена разрешающей способностью микроскопа. Это связано со способностью различать две ближайшие точки в поле наблюдения микроскопа. Световые волны, исходящие из двух соседних точек, могут интерферировать одна с другой, давая дифракционную картину чередующихся светлых и темных полос. Эффект особенно значителен, если расстояние между точками сравнимо с длиной волны λ используемого света. Если эти две точки соответствуют противоположным краям частицы, то частица будет выглядеть как объект неопределенной формы, окруженный ореолом чередующихся светлых и темных кругов, интенсивность которых быстро спадает от центра частицы к периферии.

Методами геометрической оптики можно показать, что разрешение микроскопа d или разрешающая способность определяется как

$$d = \frac{0,61\lambda}{n_0 \sin \theta}, \quad (2.33)$$

где n_0 – показатель преломления среды, а 2θ – угол между крайними лучами светового конуса, попадающего в объектив прибора из фокальной плоскости (угол, противолежащий объективу микроскопа в фокальной плоскости; рис. 2.5).

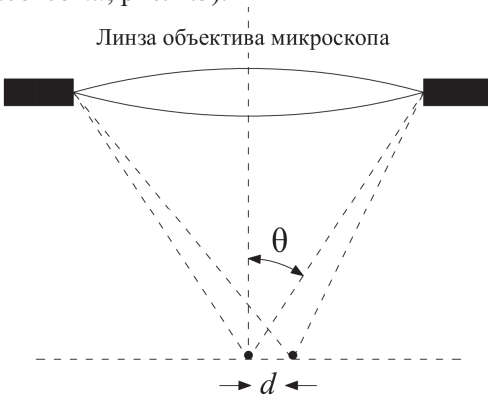


Рис. 2.5. Угол θ и разрешающая способность микроскопа

Разрешающая способность может быть очевидно улучшена (то есть d уменьшена) за счет уменьшения длины волны или увеличения n_0 и θ . На практике, однако, используется в основном видимый свет ($\lambda \sim 500$ нм), но n_0 может быть увеличен заполнением пространства между линзами и образцом иммерсионной жидкостью (например, прозрачным

маслом с $n_0 \sim 1,5$) вместо воздуха. Широкоугольные линзы также полезны (растет θ), но этот угол ограничен другими оптическими проблемами, подобными сферической и хроматической абберации. Фактически нижний предел разрешающей способности составляет примерно 0,2 мкм, то есть возможности оптической микроскопии соответствуют примерно верхней границе размеров элементов дисперсной фазы ультрамикрорегетерогенных систем.

Наиболее значительным достижением в области прямого микроскопического наблюдения частиц было создание электронного микроскопа (сначала просвечивающего, а несколько позже – сканирующего).

Работа *просвечивающего электронного микроскопа* базируется на волновой природе электрона и на том факте, что электрические и магнитные поля соответствующей геометрии способны функционировать подобно линзам, преломляя, отклоняя и фокусируя электронный луч. Предел разрешающей способности электронного микроскопа определяется длиной волны электрона, но на практике редко когда он опускается ниже 1 нм, исключая очень специализированную технику. Возможности многих приборов ограничены совершенством магнитных линз и стабильностью магнитных полей.

В просвечивающем электронном микроскопе электронный пучок излучается нагретым вольфрамовым катодом за счет термоэмиссии и ускоряется в аноде по направлению к апертуре. Затем он фокусируется электромагнитной линзой и проходит через образец, который располагается на прозрачной для электронов решетке. Электроны поглощаются или рассеиваются различными частями образца пропорционально локальной электронной плотности, а остаток проходит через образец.

Электромагнитная линза объектива «собирает» прошедшие электроны и увеличивает изображение образца в 10–200 раз в объектной плоскости системы линз магнитного проектора, которая дает дополнительное увеличение от 50 до 400 раз, когда электроны попадают на флуоресцентный экран. Изображение можно наблюдать прямо на этом экране или сфотографировать его на тонкозернистой пленке, что позволяет увеличить его еще в 5–10 раз.

Общее увеличение в электронном микроскопе составляет от 100 до 500 000 раз. Так как человеческий глаз может различать точки, разделенные расстоянием примерно 0,2 мм, нижний предел наблюдения находится в интервале от 2 мкм до 0,4 нм, хотя в благоприятных случаях специальные процедуры позволяют различать отдельные атомы.

Изображение, получаемое с помощью просвечивающего электронного микроскопа, является двумерным представлением реальной структуры, и в некоторых случаях это все, что требуется. Однако во многих случаях полезно получить представление о топографии поверхности. Это наиболее легко достигается при использовании оттенения, в соответствии с которым поток ионов металла под углом падает в вакууме на образец, образуя напыленный слой, который модифицирует пропускание образца по отношению к электронам. Для затенения используются такие металлы, как золото, платина, палладий, никель, хром.

Основные проблемы, встречающиеся в электронной микроскопии, касаются подготовки образца таким образом, чтобы его можно было поместить в вакуумную камеру микроскопа (4–10 мм Hg) и чтобы во время бомбардировки электронами он не претерпевал структурных изменений. Проблемы, связанные с электростатическим зарядом, плавлением, испарением и разложением под действием электронного луча, могут быть минимизированы тщательной подготовкой образца и использованием методик, которые впервые были использованы при исследовании биологических образцов. Для исследования высокодисперсных систем наиболее важным из этих методов является метод реплик. Использование подходящего материала для изготовления реплики позволяет конвертировать очень лабильную поверхность в поверхность

той же формы, но которая выдержит суровые условия электронной бомбардировки. Этот метод особенно полезен для изучения поверхностных пленок. Он же используется для приготовления финального изображения в методе излома после замораживания.

Даже с использованием метода реплик и затенения просвечивающая электронная микроскопия имеет ограниченные возможности определения формы частиц. *Сканирующий электронный микроскоп* способен давать изображения, которые воспринимаются глазом как реальные трехмерные. В этом приборе электронный луч фокусируется до примерно 5–10 нм и отклоняется регулярным образом от поверхности образца, который находится под углом к лучу. Как результат излучаются вторичные электроны, имеющие более низкую скорость. Они движутся по направлению к коллекторной решетке и попадают в чувствительный детектор. Сигнал от этого детектора используется для модуляции интенсивности электронного луча катодной электронно-лучевой трубки. Этот луч сканирует поверхность трубки синхронно со сканированием образца первичным электронным лучом. Результатом является реконструированное изображение на экране электронно-лучевой трубки, подобное телевизионному изображению. Сканирующий электронный микроскоп часто используется для изучения мелких деталей довольно больших структур.

Для получения информации о дисперсном составе анализируемого образца необходима соответствующая обработка изображений, даваемых как оптическим, так и просвечивающим и сканирующим электронными микроскопами. Для этой цели в последние годы разработаны методы автоматического анализа изображений, которые значительно расширили области применения оптической и электронной микроскопии. Современные варианты этих методов позволяют получать как средние размеры частиц (с разным усреднением), так и функции распределения частиц по размерам.

Помимо уже упомянутых методов дисперсионного анализа, для определения размеров частиц в высокодисперсных системах получили широкое распространение методы, базирующиеся на использовании такого явления, как *светорассеяние*. При прохождении света (или в общем случае электромагнитного излучения) через дисперсную систему с жидкой дисперсионной средой возможен целый ряд явлений: поглощение, рассеяние, преломление (рефракция), дифракция. Для ультрамикрорегетерогенных систем (золей) наиболее характерным является светорассеяние.

Интенсивность света, рассеянного под любым углом, зависит от длины волны падающего света, размера и формы рассеивающих частиц, оптических свойств рассеивателей, а также от угла наблюдения. Более того, при определенных условиях функциональная взаимосвязь между этими переменными является известной, по крайней мере, для сферических частиц и частиц другой геометрии. Используя эти соотношения в экспериментах по рассеянию света, можно получить информацию о частицах, вызывающих его рассеяние. То же самое можно сделать в экспериментах с использованием других форм излучения (например, рассеяние рентгеновских лучей или нейтронов), хотя механизм рассеяния зависит от конкретного типа излучения.

В простейшем варианте, свет, рассеянный под углом 90° по отношению к направлению падающего луча, используется для получения информации о размере частиц при использовании *ультрамикроскопа*. В отличие от обычного микроскопа, в этом случае дисперсную систему наблюдают при боковом освещении. Частицы с размерами меньше длины волны видны в ультрамикроскоп в форме светящихся точек и могут быть подсчитаны. В некоторых из конструкций приборов подсчет частиц производится автоматически. Если известна общая концентрация частиц в исследуемой системе, то по этим данным легко рассчитывается среднечисленный диаметр частиц (в предположении, что они являются сферическими).

Хотя частицы прямо не видны, можно получить некоторое представление об их относительном размере исходя из количества света, рассеянного каждой светящейся точкой. Минимальный размер частиц металлических золей, которые можно увидеть в ультрамикроскоп, составляет примерно 5–10 нм, но для золей с более низкими показателями преломления частиц этот размер значительно больше (~50 нм). Тем не менее это значительное улучшение по сравнению с обычным световым микроскопом, особенно при использовании лазерных источников света.

Используя ультрамикроскоп, можно также получить некоторое представление о форме частиц. Сильно анизотрические частицы непрерывно меняют свою ориентацию по отношению к падающему свету и наблюдателю, что является результатом броуновского движения. Эта быстрая флуктуация ориентации приводит к эффекту мерцания световых точек, так как интенсивность рассеяния меняется. Напротив, сферические частицы демонстрируют постоянное светорассеяние, хотя их трансляционное броуновское движение ясно видно, особенно если они маленькие.

Однако наибольшее распространение получили методы, базирующиеся на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой, и ее угловой зависимости. Различают методы *статического* (или упругого) и *динамического* (или квазиупругого) рассеяния. Основное различие заключается в методе измерения интенсивности рассеянного света. При статическом рассеянии света измеряется усредненная во времени общая интенсивность как функция угла рассеяния. Используя статическое светорассеяние, можно определить массу и характерный линейный размер частиц в некоторых системах. Измеряя угловую зависимость интенсивности, можно получить информацию о внутренней структуре и форме частиц.

В методе динамического рассеяния света измеряется изменение интенсивности рассеяния во времени. Из таких измерений определяют коэффициенты диффузии частиц, размер частиц и распределение по размерам. Следует отметить, что корректное использование методов рассеяния предполагает отсутствие многократного рассеяния, то есть каждый фотон падающего излучения должен испытать взаимодействие только с одной частицей дисперсной системы. Это достигается соответствующим разбавлением системы и уменьшением объема исследуемого образца.

Первая теория статического (упругого) рассеяния была предложена лордом Рэлеем в 1871 г. В рамках этой теории рассматривается рассеяние света сферическими диэлектрическими частицами, размер которых много меньше длины волны падающего света ($r/\lambda < (10 \div 30)$), и с показателем преломления, близким единице. В отсутствие поглощения и при использовании неполяризованного света уравнение Рэля имеет следующий вид:

$$I_{\theta} = \frac{9\pi^2}{2} F \frac{\nu V^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) I_0, \quad (2.34)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I_{θ} – интенсивность света, рассеянного под углом θ по отношению к падающему лучу (рис. 2.6); F – функция показателей преломления; ν – число частиц в единице объема; V – объем частицы; λ – длина волны падающего света; R – расстояние от рассеивателей, на котором измеряется интенсивность I_{θ} .

Функция F определяется соотношением

$$F = \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (2.35)$$

где n_i и n_0 – показатели преломления частиц и дисперсионной среды соответственно.

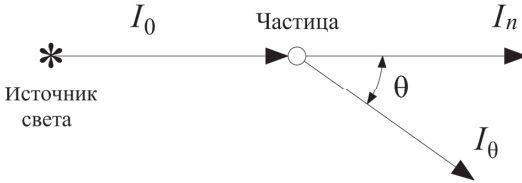


Рис. 2.6. Интенсивность падающего I_0 , прошедшего I_n и рассеянного I_θ лучей света

Общая интенсивность света, рассеянного единичным объемом во всех направлениях, может быть найдена интегрированием уравнения (2.34) по сфере, что приводит к следующей форме уравнения Рэлея:

$$I_p = 24\pi^3 F \frac{vV^2}{\lambda^4} I_0 = \tau I_0 \text{ или } \tau = 24\pi^3 F \frac{vV^2}{\lambda^4} = 24\pi^3 F \frac{\phi V}{\lambda^4}, \quad (2.36)$$

где $\tau = I_p / I_0$ – мутность системы, имеющая размерность $[m^{-1}]$; $\phi = vV$ – объемная концентрация дисперсной фазы.

Из уравнений (2.34) и (2.36) следует, что, независимо от условий измерения, интенсивность рассеянного света всегда пропорциональна объемной концентрации частиц ϕ и объему частицы V :

$$I_\theta = kvV^2 I_0 = k\phi V I_0, \quad (2.37)$$

где k – константа для данных условий измерения.

Это открывает возможность определения либо концентрации при известном размере частиц, либо объема (размера) частиц, если известна их концентрация.

Определение размеров частиц по уравнению Рэлея может быть реализовано в двух вариантах. В соответствии с первым из них, называемым *нефелометрией*, измеряют интенсивность рассеянного света I_θ (а точнее, отношение I_θ / I_0) как функцию угла рассеяния θ , что дает возможность определения размеров частиц по уравнению (2.34).

Второй вариант, *турбидиметрия*, базируется на измерении оптической плотности исследуемой системы. В отсутствие многократного рассеяния свет, рассеянный непоглощающим («белым») золем, можно рассматривать как фиктивно поглощенный и тогда можно воспользоваться уравнением Бугера – Ламберта – Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_n} = \frac{1}{2,3} \tau l, \quad (2.38)$$

где D – оптическая плотность; I_n – интенсивность прошедшего света (см. рис. 2.6); l – толщина слоя системы.

По результатам измерений оптической плотности может быть рассчитана мутность системы по уравнению (2.38), а затем и размер частиц по уравнению (2.36). В случае полидисперсной системы метод статического светорассеяния позволяет определить средний размер частиц, который близок к среднемассовому.

С ростом размеров частиц закономерности светорассеяния меняются и уравнение Рэлея становится неприменимым. Для частиц с радиусами в интервале $\frac{1}{20}\lambda < r < \lambda$ используется теория Рэлея – Ганса –

Дебая, которая позволяет не только определить размеры частиц, но и провести оценку их формы, если измерить угловую зависимость интенсивности рассеянного света.

Когда частицы становятся соизмеримыми с длиной волны падающего света, диаграмма рассеяния (зависимость интенсивности от угла рассеяния) становится очень сложной и необходимо использовать полную теорию Ми. Эта теория позволяет определить размеры сферических частиц и их распределение по размерам на основе диаграммы рассеяния с последующим компьютерным моделированием. Из-за сложности диаграмм рассеяния этот метод применяется только для частиц очень простой формы (в основном сферических). Намного более полезным является применение квазиупругого рассеяния света. Этот метод получил широкое распространение после создания лазеров и быстродействующих компьютеров.

Существуют две модификации метода динамического рассеяния. В соответствии с первой модификацией, называемой чаще методом *квазиупругого рассеяния*, анализируется спектр рассеянного света по сравнению со спектром источника. Частота излучения, рассеянного движущейся частицей, слегка отличается от частоты падающего излучения. При этом частота света, рассеянного частицей, которая движется по направлению к неподвижному наблюдателю, имеет более высокую частоту, а свет, рассеянный частицей, движущейся от наблюдателя, имеет более низкую частоту по сравнению с частотой падающего света (*эффект Доплера*)². Поскольку частицы, участвующие в броуновском движении, движутся хаотически, а в качестве источника используется ла-

² Упругое рассеяние подразумевает отсутствие изменения частоты рассеянного света. Отсюда происходит название рассматриваемого метода – квазиупругое светорассеяние.

зер, дающий монохроматическое излучение, то спектр рассеянного света (зависимость интенсивности I_0 от частоты ω) представляет собой симметричную колоколообразную кривую (пик), описываемую уравнением распределения Лоренца (рис. 2.7). Максимум этой кривой соответствует частоте падающего света ω_0 , а половина ширины этого пика на половине его высоты $\Delta\omega_{1/2}$ определяется коэффициентом диффузии частиц D и величиной вектора рассеяния q :

$$\Delta\omega_{1/2} = Dq^2. \quad (2.39)$$

Величина вектора рассеяния определяется соотношением

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin(\theta / 2), \quad (2.40)$$

где n_0 – показатель преломления среды; λ_0 – длина волны света в вакууме; θ – угол рассеяния.

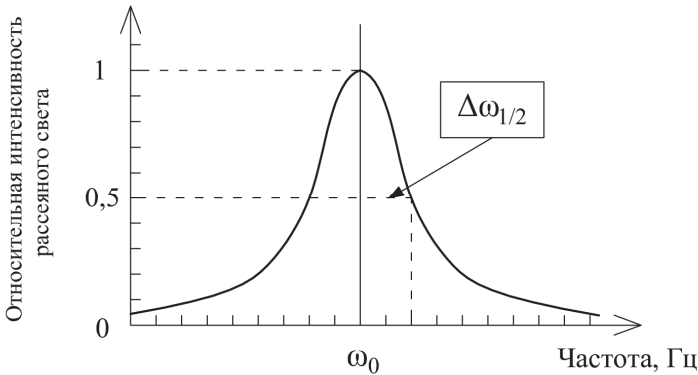


Рис. 2.7. Уширение спектра рассеянного света (эффект Доплера). Источнику излучения соответствует частота ω_0

Таким образом, определив значение $\Delta\omega_{1/2}$, можно рассчитать коэффициент диффузии D и размер частиц (см. уравнения (2.19)).

Следует отметить, что значение $\Delta\omega_{1/2}$ не велико и составляет примерно 10^3 Гц при частоте падающего света $\sim 10^{14}$ Гц. Отсюда следует, что точное определение $\Delta\omega_{1/2}$ представляет собой довольно сложную техническую задачу. В связи с этим большее распространение получила другая модификация метода динамического светорассеяния, называемая *фотон-корреляционной спектроскопией*.

Теоретически можно показать, что данные о коэффициенте диффузии рассеивающих частиц можно получить из Фурье преобразования спектра, используемого в методе квазиупругого рассеяния. Результатом такого преобразования является *автокорреляционная функция* $G(\tau)$ интенсивности рассеянного света:

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle, \quad (2.41)$$

где $I(t)$ и $I(t + \tau)$ – интенсивности рассеянного света, измеренные соответственно в моменты времени t и $t + \tau$; τ – временная задержка. Угловые скобки в уравнении (2.41) означают усреднение, которое достигается многократными измерениями.

Основная идея метода заключается в том, что величины интенсивности света, рассеянного одной и той же частицей в моменты времени t и $t + \tau$, разделенные короткой задержкой τ (доли секунды), должны быть скоррелированы, тогда значение $G(\tau)$, равное произведению этих интенсивностей, должно быть большим. Если временная задержка τ большая, то частица, участвующая в хаотическом броуновском движении, успеет поменять место и направление движения, то есть успеет «забыть» свое предыдущее положение. В этом случае величина $G(\tau)$ становится равной квадрату средней интенсивности рассеянного света I_0^2 , измеряемой в методе статического светорассеяния, то есть величина $G(\tau)$ становится меньше. Из вышеизложенного следует, что $G(\tau)$ является спадающей функцией времени задержки τ .

После деления значений функции $G(\tau)$ на I_0^2 получаемые результаты описываются экспоненциальным уравнением вида

$$\frac{G(\tau)}{I_0^2} = A + B \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_c}\right), \quad (2.42)$$

где A и B – константы, определяемые в основном конструкцией прибора; τ_c – время корреляции, которое определяет крутизну спада функции с ростом τ .

В свою очередь, время корреляции связано с коэффициентом диффузии частиц D и величиной вектора рассеяния q :

$$\tau_c = \frac{1}{Dq^2}. \quad (2.43)$$

Таким образом, обработка автокорреляционной функции позволяет определить коэффициент диффузии рассеивающих частиц. Дальнейший

расчет размера частиц осуществляется по уравнению Эйнштейна (2.19). Следует отметить, что результатом такого определения является радиус (или диаметр) частиц, называемый гидродинамическим в силу того, что частицы движутся в жидкой среде и не могут не вовлекать в движение поверхностный (сольватный, адсорбционный) слой жидкости. Ясно, что этот эффект ведет к завышению определяемого размера.

Если исследуемая система является полидисперсной, получаемая автокорреляционная функция представляет собой сумму автокорреляционных функций частиц разного размера. В этом случае автокорреляционная функция позволяет рассчитать средний размер частиц, который близок к среднеповерхностному, если влияние поверхностных слоев частиц не велико. Специальные методы обработки этой функции дают возможность определить распределение частиц по размерам.

Для измерения автокорреляционной функции используются быстродействующие цифровые корреляторы и специальное программное обеспечение, позволяющее проводить обработку автокорреляционной функции разными методами. Рассматриваемый метод, получивший название *фотон-корреляционной спектроскопии*, привлекателен своим быстродействием, а также тем, что измерения проводятся без сложного препарирования исследуемой системы. Тем не менее обязательным является выбор подходящей концентрации частиц и удаление из системы посторонних включений (частиц пыли).

Другая недавняя разработка в области определения размеров частиц – это *гидродинамическая хроматография*. В этом методе жидкую дисперсную систему (золь) пропускают под давлением (~20 атм) через длинную колонку, заполненную непористыми шариками с радиусом ~10 мкм. Частицы разного размера проходят через колонку с разной скоростью (более мелкие частицы – быстрее); выходящий поток может быть отобран в форме фракций (как при хроматографии) и в каждой фракции может быть определена концентрация частиц. Таким образом получают фракции, содержащие частицы с узким интервалом размеров, и последующее определение размеров становится более надежным по сравнению с анализом исходного полидисперсного образца. Этот метод в некоторой степени аналогичен гелепроникающей хроматографии.

В заключение отметим, что среднеповерхностный размер частиц порошков может быть найден на основе адсорбционных измерений (см. главу 1). В этом случае измеряемой величиной является удельная поверхность порошка, которая связана со среднеповерхностным диаметром частиц \bar{d}_s (полагая их сферическими) очевидным соотношением:

$$\bar{d}_s = \frac{6}{\rho s_{y0}}, \quad (2.44)$$

где ρ – плотность частиц; $s_{y0} = s / m$ – удельная поверхность исследуемого образца; s – площадь поверхности частиц образца; m – масса частиц.

Работа 9. Дисперсионный анализ методом седиментации в гравитационном поле

Цель работы:

получение кривой седиментации частиц в суспензии; построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

В основе седиментационного метода анализа дисперсных систем в гравитационном поле лежит зависимость линейной скорости осаждения частиц дисперсной фазы от их размеров (уравнение (2.23)). Это уравнение справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса, то есть частицы имеют сферическую форму, движутся с постоянной скоростью и независимо друг от друга, трение является внутренним для дисперсионной среды, (т.е. определяется сопротивлением при смещении слоев жидкости относительно друг друга), движение жидкости вблизи частицы является ламинарным.

Описываемый метод дисперсионного анализа применяется для суспензий, эмульсий, порошков с размерами частиц $d = 1 \div 100$ мкм, для которых соблюдаются указанные условия. При высокой скорости оседания для частиц большего размера развивается турбулентный режим, а если сила тяжести превышает силу внутреннего трения, движение становится равноускоренным. Неприменимость уравнения (2.23) к очень малым частицам обусловлена их участием в молекулярно-кинетическом движении и, как следствие, появлением диффузионного потока частиц, направленного противоположно седиментационному потоку. На движение таких частиц сильно влияют конвекционные тепловые потоки в дисперсионной среде.

Для седиментационного анализа следует применять разбавленные системы, в которых оседающие частицы не влияют друг на друга. Поскольку большинство реальных систем (суспензии, порошки) имеют частицы неправильной формы, по уравнению (2.23) рассчитывают радиус эквивалентной сферы, т.е. радиус частиц сферической формы, оседающих с такой же скоростью.

На практике дисперсную систему характеризуют распределением частиц по размерам и фракционным составом системы (содержанием дисперсной фазы в заданных интервалах размеров частиц). Эти характеристики получают, анализируя кинетические кривые осаждения (кривые седиментации), обычно представляющие собой зависимость массы осевших частиц m от времени осаждения τ .

Кинетика седиментации частиц монодисперсной системы описывается уравнением (2.24). Зависимость массы осевших частиц m от времени седиментации τ в этом случае представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона которой к оси времени характеризует массовую скорость осаждения частиц:

$$\operatorname{tg} \varphi = dm_{\Sigma} / d\tau = um_{\max} / h = k = \text{const} . \quad (2.45)$$

По достижении конечного времени $\tau_k = h/u$ все частицы оказываются в осадке ($m_{\Sigma} = m_{\max}$).

В бидисперсной системе, состоящей из двух монодисперсных фракций, частицы разного размера оседают одновременно. Суммарная кривая седиментации OABC (рис. 2.8) является суперпозицией кривых седиментации OE и OD отдельных фракций 1 и 2. Она представляет собой ломаную линию, состоящую из трех участков. Участок OA соответствует совместному осаждению обеих фракций с массовой скоростью $dm_{\Sigma}/d\tau = \operatorname{tg} \angle AOA' = k$, равной сумме массовых скоростей осаждения фракций 1 и 2: $k = k_1 + k_2 = \operatorname{tg} \angle A'OE + \operatorname{tg} \angle B'OD$.

К моменту времени $\tau_1 = h/u_1$ фракция более крупных частиц полностью осела. Ее масса m_1 соответствует отрезку A'E. В то же время общая масса частиц, осевших к моменту времени τ_1 , есть $m_{\Sigma 1} = AA'$. Разность $m_{\Sigma 1} - m_1 = AE$ приходится на осевшие частицы фракции 2.

Участок AB соответствует осаждению частиц только второй фракции. Все частицы этой фракции с массой m_2 , соответствующей отрезку B'D, оседают к моменту времени $\tau_2 = h/u_2$. При $\tau > \tau_2$ масса осевших частиц не меняется, что характеризуется горизонтальным участком BC. Суммарная масса частиц, осевших ко времени τ_2 , представляет собой массу всех частиц системы: $m_{\Sigma 2} = m_1 + m_2 = m_{\max}$ и характеризуется отрезком BB'. Если продолжить участки AB и BC до пересечения с осью ординат (точки G и L), то из равенства прямоугольных треугольников $\triangle EA'O = \triangle EGO$ и $\triangle OB'D = \triangle GFB = \triangle GLB$ следует, что $OG = A'E = m_1$, $GL = FB = B'D = m_2$, а $OL = m_1 + m_2$. Таким образом, продолжение участка AB отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий массе частиц фракции 1, а продолжение участка BC – отрезок, соответствующий сумме масс частиц первой и второй фракций.

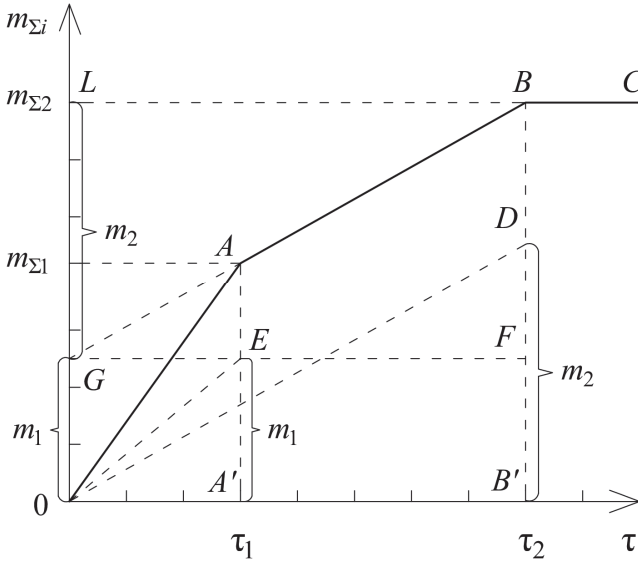


Рис. 2.8. Кривая седиментации бидисперсной системы

Размеры частиц этих фракций могут быть вычислены по временам их полного осаждения τ_1 и τ_2 , если известна высота столба суспензии h . Поскольку линейная скорость осаждения $u = h/\tau$, то из уравнения (2.23) следует, что радиус частиц равен

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h}{2(\rho - \rho_0)g\tau}}. \quad (2.46)$$

В полидисперсной системе частицы различных размеров оседают одновременно, но с разными скоростями. Кривая седиментации такой системы представлена на рис. 2.9. Предполагая независимость осаждения частиц, можно представить эту кривую как результат наложения бесконечного числа кривых седиментации монодисперсных систем и применить к ней те же рассуждения, что и к бидисперсной системе. В качестве прямолинейных участков при этом можно рассматривать бесконечно малые отрезки касательных, проведенных к кривой седиментации в той или иной точке. Общая масса частиц, осевших к произвольному моменту времени τ_1 в соответствии с уравнением Одена (2.25), равна

$$m_{\Sigma 1} = m_1 + \left(\frac{dm_{\Sigma}}{d\tau} \right)_{\tau_1} \tau_1. \quad (2.47)$$

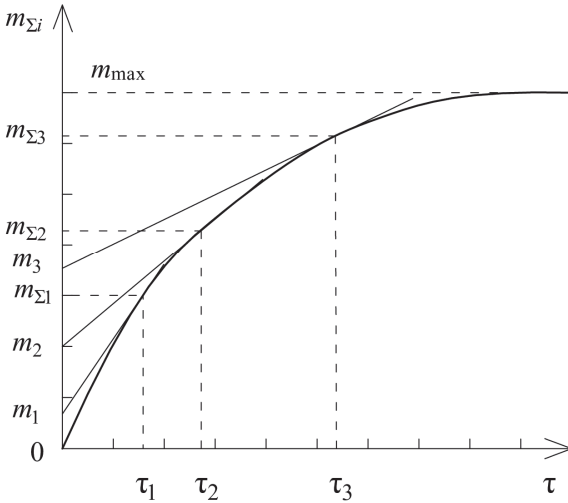


Рис. 2.9. Кривая седиментации полидисперсной системы

Величина m_1 определяется отрезком, отсекаемым на оси ординат продолжением касательной к кривой в точке τ_1 , и характеризует массу частиц, нацело выпавших к моменту времени τ_1 . Поскольку радиус частиц, прошедших за время τ_1 всю

высоту суспензии $r_1 = \sqrt{\frac{9\eta h}{2(\rho - \rho_0)g\tau_1}}$ (см. уравнение (2.46)), то m_1 – это

масса частиц системы с $r \geq r_1$. Член $\left(\frac{dm_{\Sigma}}{d\tau}\right)_{\tau_1}$ характеризует массу частиц с $r < r_1$, осевших к моменту τ_1 .

Аналогично, m_2 есть масса порошка с $r \geq r_2$, и т.д. Как правило, определяют относительную массу осевшего порошка, выраженную в % от общего содержания дисперсной фазы в системе. В этом случае $m_{\max} = 100\%$, а величины $Q_1 = \frac{m_1}{m_{\max}}100$, $Q_2 = \frac{m_2}{m_{\max}}100$, $Q_3 = \frac{m_3}{m_{\max}}100 \dots$

представляют собой процентное содержание фракций с диаметрами соответственно $r \geq r_1$, $r \geq r_2$, $r \geq r_3$.

На основании сказанного выше можно графически построить интегральную кривую распределения частиц по размерам – зависимость величины Q (процентного содержания фракции частиц радиусами, большими r) от r . Общий вид такой кривой для полидисперсной системы представлен на рис. 2.10, а.

Интегральная кривая позволяет определить процентное содержание порошка в различных фракциях. Например, Q_1 представляет собой

долю частиц (в процентах) с радиусами $r \geq r_1$, а $\Delta Q_1 = Q_2 - Q_1$ – процентное содержание частиц с радиусами от r_1 до r_2 .

Более наглядное представление о распределении частиц по размерам в системе дает дифференциальная кривая распределения, представляющая собой зависимость массовой функции распределения $F = |\Delta Q / \Delta r|$, в пределе dQ / dr , от радиусов частиц (рис. 2.10, б).

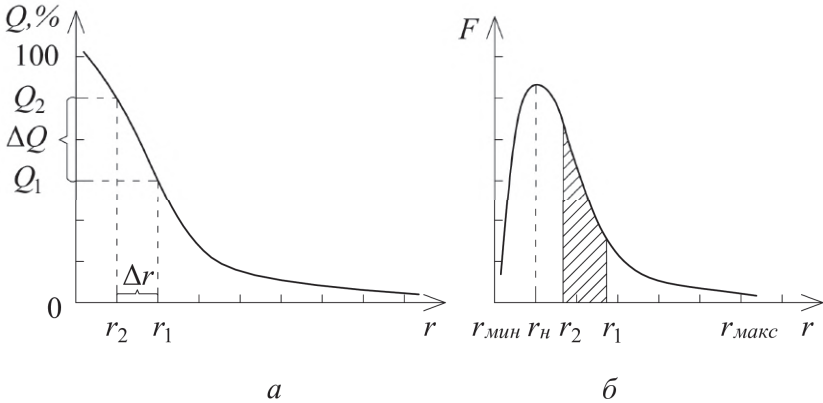


Рис. 2.10. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по размерам

Для построения графика функции $F(r)$ можно использовать интегральную кривую, разбив ее на интервалы Δr и определив соответствующие приращения ΔQ . При этом полученные значения $F(r)$ относят к среднему для каждого интервала радиусу. Дифференциальную кривую можно построить и непосредственно из кривой седиментации (см. рис. 2.9), определяя ΔQ как отрезки, отсекаемые соседними касательными на оси ординат, например: $\Delta Q_1 = \frac{m_2 - m_1}{m_{\max}} 100$. Для нахождения $\Delta r_1 = r - r_1$

необходимо определить радиусы частиц, осевших к моментам времени τ_1 и τ_2 по уравнению (2.46).

Очевидно, что на рис. 2.10, б процентное содержание фракции частиц с размерами от r_1 до r_2 характеризуется площадью участка под кривой, а площадь под всей кривой равна массе всех частиц системы (100%, если массы выражены в %). На кривой можно выделить три наиболее характерных для данного распределения размера частиц: минимальный (наименьший) r_{\min} , наивероятнейший r_n , отвечающий максимальному значению функции, и максимальный r_{\max} . Чем больше по-

лидисперсность системы, тем шире дифференциальная кривая распределения частиц и тем сильнее различаются r_{\min} и r_{\max} . Разность или отношение этих величин могут характеризовать степень полидисперсности порошка.

Описанный выше способ построения кривых распределения называется «методом касательных». Хорошие результаты этим методом можно получить лишь при наличии большого числа точек на кривой седиментации. Метод требует очень тщательных графических построений. Более удобными с практической точки зрения являются аналитические методы.

Одним из наиболее простых аналитических методов является метод, предложенный Н. Н. Цюрупой для суспензий, распределение частиц по размерам в которых близко к логарифмически нормальному. Согласно этому методу, кривая седиментации описывается уравнением

$$Q_{\Sigma} = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \alpha, \quad (2.48)$$

где Q_m и τ_0 – некоторые постоянные, имеющие размерность Q_{Σ} и τ соответственно.

Физический смысл константы Q_m становится ясным, если предположить, что $\tau \rightarrow \infty$. При этом $\tau / (\tau + \tau_0) \rightarrow 1$ и $Q_{\Sigma} \rightarrow Q_m$. Таким образом, Q_m характеризует количество порошка, которое осядет за бесконечно большое время. Если масса измеряется в % и за 100% принято количество порошка, осевшее за любой конечный промежуток времени, то Q_m будет больше 100%.

Если принять $\tau = \tau_0$, то $Q_{\Sigma} = Q_m/2$, поэтому τ_0 называют «половинным временем седиментации».

Подставляя в формулу (2.26) $Q_{\Sigma i}$ и $dQ_{\Sigma i}/d\tau$ в соответствии с уравнением (2.48), получим

$$Q_i = Q_m \left(\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} \right)^2 = Q_m \alpha_i^2. \quad (2.49)$$

Величина α_i может быть выражена через размеры частиц, определяемые из уравнения (2.46):

$$\alpha_i = \frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} = \frac{r_0^2}{r_0^2 + r_i^2}, \quad (2.50)$$

$$r_0 = \sqrt{\frac{9\eta h}{2(\rho - \rho_0)g\tau_0}}. \quad (2.51)$$

Таким образом,

$$Q_i = Q_m \alpha_i^2 = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r_i^2} \right)^2. \quad (2.52)$$

Уравнение (2.52) представляет собой аналитическое выражение интегральной (кумулятивной) функции распределения. Уравнение дифференциальной кривой распределения может быть получено дифференцированием уравнения (2.52) по r :

$$F_i = \frac{dQ_i}{dr} = 4Q_m \frac{r_i r_0^4}{(r_0^2 + r_i^2)^3} = \frac{4Q_m}{r_0} \varepsilon_i, \quad (2.53)$$

где $\varepsilon_i = \sqrt{\alpha_i(1 - \alpha_i)} \alpha_i^2$.

Значения α_i^2 и ε_i в зависимости от r_i/r_0 приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. *Параметры α_i^2 и ε_i при разных соотношениях r_i/r_0*

| r_i/r_0 | α_i^2 | ε_i | r_i/r_0 | α_i^2 | ε_i | r_i/r_0 | α_i^2 | ε_i |
|-----------|--------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|
| 0,1 | 0,980 | 0,097 | 0,6 | 0,541 | 0,239 | 1,4 | 0,114 | 0,054 |
| 0,2 | 0,925 | 0,177 | 0,7 | 0,451 | 0,209 | 1,6 | 0,079 | 0,036 |
| 0,3 | 0,842 | 0,232 | 0,8 | 0,372 | 0,182 | 1,8 | 0,056 | 0,023 |
| 0,4 | 0,743 | 0,255 | 0,9 | 0,305 | 0,155 | 2,0 | 0,040 | 0,016 |
| 0,45 | 0,692 | 0,260 | 1,0 | 0,250 | 0,125 | 2,5 | 0,019 | 0,007 |
| 0,5 | 0,640 | 0,256 | 1,2 | 0,168 | 0,083 | 3,0 | 0,010 | 0,003 |

По уравнениям для интегральной и дифференциальной функций распределения можно определить значения трех основных радиусов, характеризующих полидисперсную систему. Минимальный радиус можно получить из уравнения (2.52) при $Q_i = 100\%$:

$$r_{\min} = r_0 \left(0,1\sqrt{Q_m} - 1 \right)^{1/2}. \quad (2.54)$$

Дифференцируя уравнение (2.53) по r и приравнивая производную нулю (для максимального значения функции), можно получить значение наивероятнейшего радиуса:

$$r_{\text{н}} = r_0 / 2,24. \quad (2.55)$$

За максимальный радиус принимают

$$r_{\max} = 3r_0, \quad (2.56)$$

при котором функция $Q_i = 0,01Q_m$.

Если степень полидисперсности системы СП характеризовать отношением максимального радиуса к минимальному, то в соответствии с (2.56) и (2.54):

$$\text{СП} = \frac{r_{\max}}{r_{\min}} = \frac{3}{(0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}}. \quad (2.57)$$

Таким образом, степень полидисперсности зависит только от Q_m , а значение наивероятнейшего радиуса, характеризующего дисперсность порошка, – только от r_0 . Это позволяет рассматривать r_0 как величину, характеризующую дисперсность, а Q_m – как величину, определяющую полидисперсность.

Из выражения (2.52) следует, что процентное содержание любой заданной фракции равно

$$\Delta Q_i = Q_2 - Q_1 = Q_m (\alpha_2^2 - \alpha_1^2), \quad (2.58)$$

где индексы 1 и 2 относятся к частицам радиусами r_1 и r_2 .

Для нахождения констант Q_m и τ_0 уравнение седиментации (2.48) записывают в линейном виде:

$$\tau / Q_\Sigma = \tau_0 / Q_m + \tau / Q_m. \quad (2.59)$$

На графике в координатах $\tau/Q_\Sigma = f(\tau)$ это уравнение описывает прямую линию. Тангенс угла наклона этой прямой к оси τ равен $1/Q_m$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – τ_0/Q_m . Из этих данных находят значения Q_m , τ_0 и r_0 .

Постоянная r_0 определяется с помощью уравнения (2.51), для чего необходимы данные о вязкости η и плотности ρ_0 жидкой фазы и плотности вещества порошка ρ .

Определив численные значения констант Q_m и r_0 и задавшись рядом значений радиусов, по уравнениям (2.52), (2.53) рассчитывают Q_i и dQ_i / dr_i и строят интегральную и дифференциальную кривые распределения.

Для получения кривой седиментации с помощью торсионных весов (рис. 2.11) определяют изменение массы частиц, оседающих на легкую чашечку 8, помещенную в стеклянный цилиндр 7 с суспензией исследуемого порошка.

Диаметр цилиндра должен быть подобран таким образом, чтобы расстояние между его стенками и краями чашечки составляло не менее 3 мм. При меньших зазорах на осаждении частиц будут сказываться пристеночные эффекты. Расстояние от чашечки до дна цилиндра должно составлять не более 2÷3 см (при больших расстояниях могут быть не учтены самые крупные частицы), от дна чашечки до поверхности суспензии (высота h) $\approx 15 \div 20$ см.

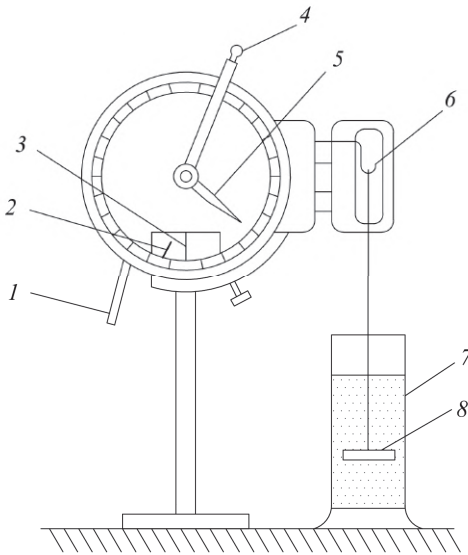


Рис. 2.11. Схема торсионных весов: 1 – арретир; 2 – стрелка весов; 3 – риска; 4 – рычаг уравновешивания; 5 – стрелка циферблата; 6 – крючок для чашки; 7 – стеклянный цилиндр; 8 – чашка.

Чашечка подвешивается на крючок 6, которым заканчивается коромысло весов. При этом необходимо проследить, чтобы ось чашечки совпадала с осью цилиндра.

Для проведения измерений арретир весов 1 перемещают в крайнее правое положение (при этом стрелка циферблата 5 должна находиться против нуля шкалы). Стрелка весов 2 при этом отклоняется влево от риски 3. Осторожным поворотом рычага 4 против часовой стрелки совмещают стрелку 2 с риской 3. Отсчитывают показания (в мг) по положению стрелки 5.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Торсионные весы или микровесы другого типа.
- Чашечка для взвешивания.
- Стеклянный цилиндр емкостью 350–500 мл.
- Мешалка (диск с отверстиями, закрепленный на стержне).
- Секундомер.
- Анализируемый порошок (например порошок молотого кварца, сульфата бария, оксида алюминия).

Вначале узнают у преподавателя, порошок какого вещества и его массу следует взять для проведения седиментационного анализа, а также метод обработки экспериментальных данных.

Взвешивают на технических весах 1,0 или 1,5 г, в зависимости от вещества порошка, взятого для исследования. Записывают его плотность, а также температуру в лаборатории.

Заливают в цилиндр дистиллированную воду до метки и устанавливают его на платформу весов. Чашечку 8 (см. рис. 2.11) помещают в

цилиндр с водой и при закрытом арретире *1* (в левом положении) подвешивают ее на крючок коромысла *6*. Чашечка не должна касаться стенок цилиндра. Поэтому цилиндр устанавливают в такое положение на платформе, при котором ось подвешенной чашечки будет совпадать с осью цилиндра.

С помощью линейки определяют высоту оседания h – расстояние от мениска воды в цилиндре до дна чашечки, записывают значение h в журнал. Для измерения массы пустой чашечки, погруженной в воду, включают весы путем перевода арретира *1* в рабочее положение (арретир поворачивают в положение «открыто», то есть в крайнее правое положение) и, перемещая рукоятку *4* против часовой стрелки, совмещают стрелку весов *2* с неподвижной риской *3*, расположенной ниже ее. Отсчитывают показания прибора по положению стрелки *5*. Значение массы пустой чашечки m_0 также записывают в лабораторном журнале.

Не изменяя положение рукоятки *4*, выключают весы путем поворота арретира *1* в крайнее левое положение. Чашечку вынимают из цилиндра и подготавливают к работе секундомер.

На дно цилиндра аккуратно помещают мешалку (диск с отверстиями, закрепленный на металлическом стержне), затем приготовленную навеску исследуемого порошка вносят в цилиндр, после чего плавными движениями мешалки вверх и вниз осуществляют распределение частиц порошка по всему объему жидкости, пытаясь при этом разрушить имеющиеся в системе агломераты. После получения однородной суспензии (равномерность распределения частиц по высоте столба жидкости определяют визуально) мешалку быстро вынимают из цилиндра и перемещают его на платформу в установленное ранее место.

Сразу же в цилиндр с суспензией вносят чашечку, прокручивают ее вокруг своей оси для удаления пузырьков воздуха, включают секундомер (его не выключают до конца измерений) и чашечку *8* подвешивают на крючок *6*. Стараются проделать все это как можно быстрее. Далее открывают арретир *1*, переводя его в правое положение, и начинают измерение массы осевших на чашечку частиц. Для этого при отклонении стрелки *2* влево от риски *3* добиваются совмещения стрелки *2* с риской *3* с помощью рычага *4* путем его осторожного поворота против часовой стрелки. Фиксируют время τ и массу чашечки с осадком m .

Делают несколько (три-четыре) измерений с интервалом 30–40 с, затем проводят столько же измерений массы чашечки через 1 мин. Затем временные интервалы между измерениями постепенно увеличивают (2, 3, 5 и 10 мин). Заканчивают исследование, когда изменение массы чашечки за 10 мин составляет не более 1–2 мг.

Выключают весы, снимают чашечку с крючка и вынимают из цилиндра. Суспензию выливают в емкость для слива. Цилиндр и чашечку моют водой.

Для каждого измерения определяют массу осадка $m_{\Sigma} = m_{изм} - m_0$ и процентное содержание частиц в осадке $Q_{\Sigma} = (m_{\Sigma}/m_{max}) \cdot 100\%$, где m_{max} – максимальное значение массы осадка. Результаты записывают в табл. 2.3 и строят кривую седиментации $Q_{\Sigma} (\%) = f(\tau)$.

Таблица 2.3. *Экспериментальные результаты седиментационного анализа*

| Время τ , с | Показания весов $m_{изм}$, мг | $m_{\Sigma} = m_{изм} - m_0$, мг | Q_{Σ} , % | τ/Q_{Σ} , с/% |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------|
| | | | | |

Для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения используют «метод касательных» или аналитический метод Н. Н. Цюрупы (по указанию преподавателя).

Результаты обработки кривой седиментации по «методу касательных» записывают в табл. 2.4.

Таблица 2.4. *Результаты обработки данных седиментационного анализа по «методу касательных»*

| Время τ_i , с | Радиус частиц r_i , мкм | Q_i , % | $\Delta r_i = r_i - r_{i+1}$, мкм | ΔQ_i , % | F_i | $r_{cp,i} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}$, мкм |
|--------------------|---------------------------|-----------|------------------------------------|------------------|-------|--------------------------------------------|
| | | | | | | |

При обработке данных аналитическим методом (метод Н. Н. Цюрупы), помимо кривой седиментации $Q_{\Sigma} = f(\tau)$, строят график в координатах $\tau / Q_{\Sigma} = f(\tau)$ (см. уравнение (2.59)). По этому графику определяют значения констант Q_m и τ_0 . Затем по уравнению (2.51) рассчитывают величину r_0 , а по уравнениям (2.54)–(2.56) вычисляют r_{min} , r_{max} и r_n . После этого задаются 5–7 значениями радиусов частиц в интервале от r_{min} до r_n , а также 5–7 значениями r_i в интервале от r_n до r_{max} . При этом выбирают такие значения r_i и соответствующие им отношения r_i/r_0 , которые позволяют воспользоваться данными табл. 2.2. В этой таблице для выбранных отношений r_i/r_0 приведены величины α_i^2 и ε_i , необходимые для расчета значений Q_i и F_i по уравнениям (2.52) и (2.53), с последующим построением интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

Если же в интервале радиусов $r_{min} - r_n$ в табл. 2.2 не удастся выбрать указанное количество значений α_i и α_i^2 , то для их расчета следует воспользоваться уравнением (2.51). Значения ε_i в этом случае вычисляются по формуле (см. уравнение (2.53)):

$$\varepsilon_i = \sqrt{\alpha_i(1 - \alpha_i)} \alpha_i^2.$$

Результаты проведенных расчетов записывают в табл. 2.5.

Таблица 2.5. *Результаты обработки данных седиментационного анализа аналитическим методом*

| r_i , мкм | r/r_0 | α_i^2 | Q_i , % | ε_i | F_i |
|-------------|---------|--------------|-----------|-----------------|-------|
| | | | | | |

Далее, независимо от метода обработки данных седиментационного анализа (метода касательных или метода Н. Н. Цюрупы), строят графики кривых распределения частиц по радиусам $Q = f(r)$ и $F = f(r)$. При использовании метода касательных значения r_{min} , r_n и r_{max} определяют по дифференциальной кривой распределения.

По уравнению (2.57) находят степень полидисперсности СП.

Работа 10. Определение размеров частиц по седиментационно-диффузионному равновесию

Цель работы:

исследование распределения частиц дисперсной фазы по высоте при седиментационно-диффузионном равновесии; определение радиуса частиц.

Участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении может отражаться на седиментации. При оседании частиц в гравитационном поле увеличивается их концентрация в нижних слоях, в результате чего возникает диффузионный поток, направленный противоположно потоку седиментации. Через определенное время может наступить седиментационно-диффузионное равновесие. Распределение частиц при равновесии в моносистеме описывается гипсометрическим законом (2.27), который для частиц сферической формы радиусом r имеет вид

$$v_{h_1} = v_{h_2} \exp \left[-\frac{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0) N_A (h_1 - h_2)}{3RT} \right], \quad (2.60)$$

где v_{h_1} и v_{h_2} – частичная концентрация соответственно на высоте h_1 и h_2 ; ρ и ρ_0 – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Таким образом, определив концентрацию частиц на высоте h_1 и h_2 и зная плотность их и дисперсионной среды, можно рассчитать радиус частиц r .

Для исследования броуновского движения в высокодисперсных системах применяют ультрамикроскоп или микроскоп с сильным увеличением ($\times 1200 \div 1800$), позволяющим наблюдать частицы размером 0,3–1 мкм.

Концентрацию частиц, находящихся на определенной высоте в дисперсной системе, после установления седиментационно-диффузионного равновесия, можно найти методом фотографирования. На фотографии подсчитывают число частиц (число зафиксированных частиц должно быть достаточно большим).

Фотографирование можно заменить визуальными наблюдениями. Для этого следует уменьшить поле зрения микроскопа с помощью диафрагмы так, чтобы было видно лишь несколько появляющихся и затем исчезающих частиц, которые можно быстро сосчитать. Если сделать такие подсчеты много раз (через определенные промежутки времени) и суммировать найденные значения, то получается такой же результат, как и при фотографировании.

При больших увеличениях глубина резкости микроскопа очень мала, поэтому найденные суммарные значения чисел частиц пропорциональны концентрации их на соответствующих высотах в золе.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Микроскоп с осветителем.
- Стеклопластиковая кювета (предметное стекло с выемкой глубиной ~0,17 мм).
- Предметные и покровные стекла.
- Пипетки емкостью 1 и 5 мл.
- Колба емкостью 50 мл.
- Воронка для фильтрования.
- Бумажный фильтр.
- Секундомер.
- 2 %-ный раствор канифоли в этиловом спирте или синтетический лакс.
- Парафин.

В работе могут быть использованы различные системы, близкие к монодисперсным, например золь канифоли в воде. Гидрозоль канифоли получают методом физической конденсации при замене растворителя. Для этого приливают 5 мл раствора канифоли в спирте по каплям к 25 мл воды при энергичном перемешивании. Образуется полидисперсный опалесцирующий золь с отрицательно заряженными частицами, имеющими сферическую форму. Грубодисперсные частицы отделяют, пропуская золь через бумажный фильтр, смоченный водой.

Золи канифоли, близкие к монодисперсным, можно также получить фракционированием с помощью последовательного центрифугирования.

В кювету вносят пипеткой емкостью 1 мл несколько капель исследуемой дисперсной системы и закрывают сверху покровным стеклом. Необходимо следить за тем, чтобы в кювете не было пузырьков воздуха. Для предотвращения высыхания золя на края покровного стекла наносят тонкий слой теплого парафина, предварительно удалив выдавленные капли золя фильтровальной бумагой.

В микроскоп устанавливают объектив с увеличением $\times 90$ и окуляр $\times 8$. На столик микроскопа помещают кювету с золем и включают осветитель. На поверхность покровного стекла кюветы наносят каплю иммерсионной жидкости, в которую погружают линзу объектива. Осторожно фокусируют до появления в поле зрения микроскопа частиц золя. Заменяют окуляр на $\times 15$ и наблюдают броуновское движение частиц.

Устанавливают рабочий окуляр $\times 20$, в котором имеется непрозрачная диафрагма из тонкой фольги. В центре диафрагмы сделано отверстие небольшого диаметра (прокол тонкой иглой для уменьшения поля зрения).

При постоянной высоте h_1' , которую фиксируют по делениям на барабане микрометрического винта, подсчитывают число частиц, находящихся в поле зрения микроскопа в данный момент времени наблюдения через каждые 5 с. Интервал времени между подсчетами фиксируется по секундомеру. Такие подсчеты при данной высоте проводят не менее 150 раз. Затем с помощью микрометрического винта изменяют наблюдаемую высоту на 40–60 мкм. При новой высоте h_2' проводят такое же число подсчетов частиц через выбранный ранее интервал времени. Результаты измерений записывают в таблицу (табл. 2.6).

Таблица 2.6. *Результаты определения числа частиц в дисперсной системе*

| Высота, мкм | Число частиц в поле зрения | Суммарное число частиц |
|-------------|----------------------------|------------------------|
| h_1' | 2, 1, 4, 1, 0, 2, 3, 0 ... | |
| h_2' | 4, 3, 1, 6, 4, 3, 1, 5 ... | |

Для каждой высоты рассчитывают суммарное число частиц, зарегистрированных во всех подсчетах.

Расстояние ($h_1 - h_2$) в дисперсной системе определяют с учетом поправки на иммерсионный слой:

$$h_1 - h_2 = \frac{n_1}{n_2} (h_1' - h_2'), \quad (2.61)$$

где n_1 – показатель преломления дисперсионной среды; n_2 – показатель преломления иммерсионной жидкости; $(h_1' - h_2')$ – разность высот в делениях по барабану микроскопа.

Зная плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, температуру, по формуле (2.60) рассчитывают средний радиус частиц.

Работа 11. Определение размеров частиц дисперсных систем турбидиметрическим методом

Цель работы:

экспериментальное определение размеров частиц высокодисперсных систем.

Уравнение Рэлея может быть использовано для определения размеров частиц сферической формы, если они не электропроводны, имеют сферическую форму и их диаметр не превышает $1/20$ длины волны λ падающего света. При использовании неполяризованного света, согласно уравнению (2.36), радиус таких частиц равен

$$r = \left(\frac{\tau \lambda^4}{32 \pi^4 c F} \right)^{1/3}. \quad (2.62)$$

Необходимым условием использования уравнений (2.35) и (2.62) является отсутствие поглощения света, а также вторичного светорассеяния. Поэтому уравнение Рэлея применимо только для так называемых «белых золь», т. е. не поглощающих свет дисперсных систем, и при

очень малых концентрациях дисперсной фазы c . Для нахождения размеров частиц проводят измерения мутности τ при нескольких небольших концентрациях c и значение τ/c экстраполируют к $c = 0$.

С увеличением размеров частиц закон Рэлея перестает соблюдаться и интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной длине волны в степени, меньшей чем четвертая. В этом случае пользуются либо уравнениями, вытекающими из общей теории светорассеяния, либо эмпирическими соотношениями. В частности, если размер частиц составляет от 1/20 до 1/3 длины световой волны и показатели преломления частиц и среды не сильно различаются, для описания светорассеяния в системе можно воспользоваться следующими эмпирическими уравнениями, предложенными Геллером:

$$D = k\lambda^{-m} \quad \text{и} \quad \tau = k'\lambda^{-m}, \quad (2.63)$$

где k и k' – константы, не зависящие от длины волны.

Зависимости $\lg D$ (или $\lg \tau$) от $\lg \lambda$ в соответствии с уравнениями (2.63) являются линейными. Тангенс угла наклона прямых на графиках $\lg D = f(\lg \lambda)$ и $\lg \tau = f(\lg \lambda)$ равен показателю степени m со знаком «минус». Значение показателя степени m в уравнениях (2.63) зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = 8\pi r/\lambda. \quad (2.64)$$

С увеличением Z значение m уменьшается, стремясь в пределе к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых значениях Z соблюдается уравнение Рэлея и $m = 4$. Значения m для Z от 2 до 8 приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7. Показатель степени m в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

| m | Z | m | Z |
|-------|-----|-------|-----|
| 3,812 | 2,0 | 2,807 | 5,5 |
| 3,686 | 2,5 | 2,657 | 6,0 |
| 3,573 | 3,0 | 2,533 | 6,5 |
| 3,436 | 3,5 | 2,457 | 7,0 |
| 3,284 | 4,0 | 2,379 | 7,5 |
| 3,121 | 4,5 | 2,329 | 8,0 |
| 2,960 | 5,0 | – | – |

Показатель степени m в уравнении (2.63) находят на основе турбидиметрических данных. Для этого экспериментально измеряют оптическую плотность системы при различных длинах волн (в достаточно уз-

ком интервале λ) и строят график в координатах $\lg D - \lg \lambda$. Показатель m определяют по тангенсу угла наклона полученной прямой. По значению m находят соответствующее значение параметра Z (см. табл. 2.7), а затем по формуле (2.64) рассчитывают радиус частиц в исследуемой системе. В случае полидисперсных систем данный метод дает средний радиус частиц, близкий к среднемассовому $\overline{r_w}$.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Фотоэлектроколориметр.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Пипетки емкостью 1 и 10 мл.
- Высокодисперсные золи, например гидрозоль диоксида кремния, полистирольный латекс.
- 0,5 М раствор NaCl.

Вариант 1. Определение размеров частиц дисперсных систем, подчиняющихся уравнению Рэлея

В работе в качестве исходного используют золь SiO_2 с массовой концентрацией $c_0 = 0,7 \text{ г/см}^3$. Из него путем разбавления приготавливают четыре образца с концентрацией дисперсной фазы: $c_1 = c_0 / 30$, $c_2 = c_0 / 55$, $c_3 = c_0 / 75$ и $c_4 = c_0 / 150$.

В исследуемой системе на поверхности частиц формируется двойной электрический слой (ДЭС), строение и толщина которого зависят от ионной силы дисперсионной среды. От структуры ДЭС существенно зависит и интенсивность рассеянного света золев SiO_2 . При его разбавлении ионная сила среды изменяется, соответственно изменяется и толщина ДЭС. Для исключения влияния ДЭС на рассеяние света разбавление исходного золя SiO_2 осуществляют таким образом, чтобы ионная сила дисперсионной среды оставалась постоянной (проводят так называемое изоионное разбавление). Это достигается за счет введения в золь при его разбавлении определенного количества индифферентного электролита (NaCl).

Для приготовления первого образца к 1,5 мл исходного золя SiO_2 добавляют 30 мл дистиллированной воды и 13,5 мл 0,5 М NaCl. Остальные образцы получают путем разбавления первого образца золя SiO_2 в соответствии с табл. 2.8.

Таблица 2.8. *Состав исследуемых образцов*

| № образца | Объем из первого образца, мл | Объем дистиллированной воды, мл | Объем 0,5 М NaCl, мл |
|-----------|------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 2 | 6,0 | 3,5 | 1,5 |
| 3 | 6,0 | 6,3 | 2,7 |
| 4 | 3,0 | 8,4 | 3,6 |

Ионная сила всех четырех образцов золя SiO_2 составляет 0,15 моль/л. Оптическую плотность D золей измеряют с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны падающего света $\lambda_{\text{вак}} \approx 540$ нм. Измерения начинают с четвертого образца, а заканчивают первым. Для каждого образца измерения проводят три раза и находят среднее значение оптической плотности $D_{\text{ср}}$. По формуле (2.38) рассчитывают мутность τ золей. Полученные экспериментальные данные записывают в таблицу (табл. 2.9). В эту таблицу также записывают значения объемной концентрации образцов золей, которые рассчитывают на основе данных о плотности дисперсной фазы (плотность частиц диоксида кремния можно принять примерно равной 2,2 г/см³).

Таблица 2.9. *Экспериментальные данные для расчета размеров частиц по уравнению Рэлея*

| Объемная концентрация латекса, см ³ /см ³ | Оптическая плотность D | | | $D_{\text{ср}}$ | Мутность τ , м ⁻¹ | τ / c |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-----------------|-----------------------------------|------------|
| | D_1 | D_2 | D_3 | | | |
| | | | | | | |

Далее строят график в координатах $\tau / c - c$. По этому графику экстраполяцией находят величину τ / c при $c = 0$. Полученные значения τ / c при $c = 0$ используют для расчета радиуса r частиц SiO_2 по формуле (2.62). При расчете функции F принимают, что показатель преломления дисперсионной среды (воды) $n_0 = 1,333$, а частиц диоксида кремния $n_1 = 1,563$. Длину волны в данной среде находят как $\lambda = \lambda_{\text{вак}} / n_0$.

Вариант 2. Определение размеров частиц дисперсных систем, не подчиняющихся уравнению Рэлея

Вначале измеряют оптическую плотность золя (полистирольного латекса) с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны $\lambda_{\text{вак}} = 400$ нм. Значение оптической плотности латекса D должно находиться в пределах 0,70–0,95. Если значение D образца меньше или больше ука-

занных значений, следует соответственно увеличить или уменьшить концентрацию дисперсной фазы в латексе. Затем определяют оптическую плотность образца латекса при различных длинах волн падающего света (при 7–8 значениях $\lambda_{\text{вак}}$ в интервале от 400 до 630 нм). При каждой длине волны оптическую плотность измеряют три раза и рассчитывают среднее значение D . Полученные данные записывают в табл. 2.10.

Далее находят значения $\lg \lambda_{\text{вак}}$ и $\lg D_{\text{ср}}$, строят график в координатах $\lg D_{\text{ср}} - \lg \lambda_{\text{вак}}$ и определяют показатель степени m в уравнении (2.63). По данным табл. 2.7 строят график в координатах $Z - m$ и по нему определяют значение параметра Z , соответствующее найденному значению m .

Таблица 2.10. Экспериментальные данные для расчета размеров частиц дисперсной системы, не подчиняющейся уравнению Рэлея

| Длина волны падающего света $\lambda_{\text{вак}}$, нм | $\lg \lambda_{\text{вак}}$ | Оптическая плотность золя D | | | $D_{\text{ср}}$ | $\lg D_{\text{ср}}$ |
|---------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------|-------|-----------------|---------------------|
| | | D_1 | D_2 | D_3 | | |
| | | | | | | |

По уравнению (2.64) рассчитывают радиус частиц латекса. Следует учесть, что при расчете r в уравнение (2.64) нужно подставить среднее значение длин волн $\lambda_{\text{ср}}$ того интервала, в котором определялся показатель степени m . Величину $\lambda_{\text{ср}}$ находят по соотношению

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{\lambda_{\text{вак.макс}} + \lambda_{\text{вак.мин}}}{2n_0}, \quad (2.65)$$

где n_0 — показатель преломления дисперсионной среды (для воды $n_0 = 1,333$).

Найденное значение r соответствует среднему радиусу частиц латекса.

Работа 12. Дисперсионный анализ микрогетерогенных систем методом оптической микроскопии

Цель работы:

определение среднего размера частиц в микрогетерогенной системе с помощью оптического микроскопа, построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

Изучение дисперсного состава микрогетерогенной системы с помощью оптического микроскопа заключается в визуальном определе-

нии размеров, числа и морфологии частиц непосредственно в поле зрения микроскопа или по микрофотографиям.

При дисперсионном анализе, выполняемом с помощью микроскопа, чаще всего определяют линейный размер частицы, причем однозначно линейный размер можно измерить только у частиц правильной формы, например капле эмульсии. Частицы порошка, суспензии обычно не имеют правильной геометрической формы, и их характеризуют эквивалентным размером – диаметром или ее радиусом.

Эквивалентный размер можно определить по результатам измерения размеров частицы по разным направлениям (длина, ширина, высота), с учетом ее формы. Однако определение даже двух размеров всех частиц системы по их проекции на плоскость – очень трудоемкая задача. Поэтому чаще всего методом микроскопии определяют статистический диаметр d или радиус r , характеризующий один линейный размер частицы.

Есть несколько видов статистического диаметра, например длина проекции частицы на произвольно выбранное направление, длины различным образом заданных хорд проекции частицы на плоскость вдоль заданного направления.

На рис. 2.12 представлены возможные варианты измерения статистической длины хорд.

Статистическая длина хорд может быть измерена как:

- длина проекции изображения частицы на прямую в заданном направлении d_F , измеряемая как расстояние между касательными к контуру изображения, проведенными параллельно выбранному направлению, и называемая средним диаметром Фере (рис. 2.12, а);
- длина хорды в заданном направлении d_M , делящая площадь проекции частицы на две равные части (диаметр Мартина) (рис. 2.12, б);
- наибольшая длина хорды в заданном направлении d_{\max} (рис. 2.12, в);
- сопоставление изображения частицы с кругом, площадь которого примерно одинакова с площадью изображения частицы $d_n = d_{кр}$ (рис. 2.12, г).

Статистическими размерами можно охарактеризовать систему только при исследовании большого числа частиц, случайным образом ориентированных в препарате. Реальные системы, являющиеся, как правило, полидисперсными, характеризуют средним диаметром или радиусом, условно заменяя реальную полидисперсную смесь системой частиц правильной формы и одинакового размера.

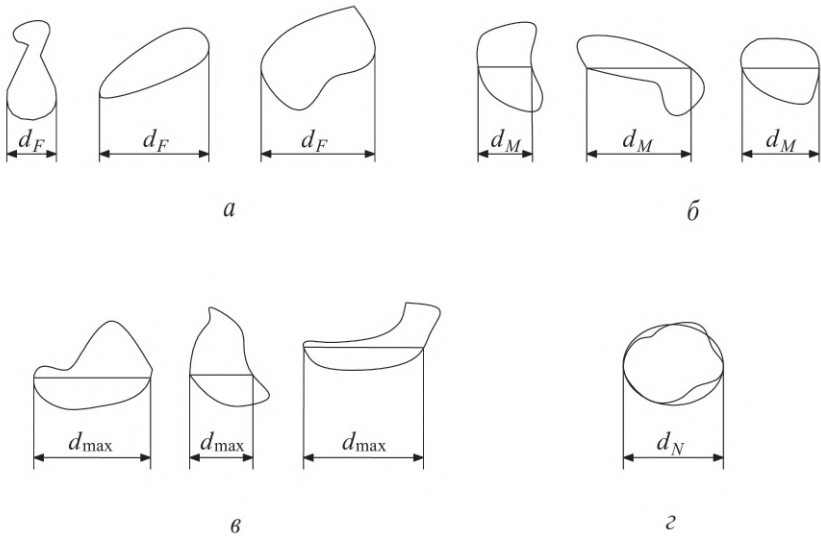


Рис. 2.12. Виды статистических хорд

Возможны различные способы усреднения в зависимости от того, какие параметры полидисперсной и заменяющей ее монодисперсной системы предполагаются одинаковыми. Обычно в качестве средних размеров частиц используют среднечисленные, среднемассовые (среднеобъемные) и среднеповерхностные значения их диаметра или радиуса (см. уравнения (2.1)–(2.3)). При расчете среднего радиуса частиц в уравнения (2.1)–(2.3) вместо d подставляют значения r .

Для удобства обработки результатов дисперсионного анализа частицы системы группируют по фракциям, которые соответствуют определенным интервалам размеров. При расчете по формулам (2.1)–(2.3) число частиц n_i в интервале радиусов Δr_i , (от r_i до $r_i + \Delta r_i$) относят к среднему для этой фракции радиусу $r_{i\text{cp}} = r_i + \Delta r_i/2$ (в дальнейшем изложении под r_i подразумевается $r_{i\text{cp}}$).

Результаты микроскопического дисперсионного анализа чаще всего оформляют графически в виде гистограмм или интегральных и дифференциальных кривых численного распределения частиц по размерам. При построении гистограммы по оси ординат откладывают значения содержания частиц в принятых интервалах радиусов ΔQ_{nj} (см. уравнение (2.7)), а по оси абсцисс – радиус частиц r . Такая гистограмма дает наглядное представление о распределении частиц по размерам при условии, что интервалы радиусов во фракциях одинаковы ($\Delta r_1 = \Delta r_2 = \Delta r_3 = \dots$). При построении дифференциальной кривой распределения

по оси ординат откладывают значения $\Delta Q_n/\Delta r$ (см. рис. 2.2), при этом интервалы Δr могут быть неодинаковыми.

При построении интегральной кривой распределения частиц по размерам для каждого значения r_i определяют величину $Q_{ni} = \sum_j \Delta Q_{nj}$,

где ΔQ_{nj} – число частиц во фракциях с радиусами $r_j \geq r_i$ (т.е. суммирование производится по всем фракциям с размерами частиц больше данного). Значения Q_{ni} (в % от общего числа учтенных частиц) откладывают по оси ординат, значения радиусов – по оси абсцисс. Такая интегральная кривая характеризует численное распределение частиц по размерам $Q_n = f(r)$.

По данным микроскопического анализа могут быть построены также интегральные кривые массового (объемного) и поверхностного распределения частиц по размерам, соответственно $Q_w = f(r)$ и $Q_s = f(r)$. Наиболее просто это сделать для систем с частицами правильной формы, знание радиуса которых позволяет рассчитать массу, объем и поверхность частиц. Для построения кривых распределения $Q_w = f(r)$ и $Q_s = f(r)$ рассчитывают ΔQ_{wi} и ΔQ_{si} по формулам (2.8) и (2.9). Отношения $\Delta Q_{wi}/\Delta r_i$ и $\Delta Q_{si}/\Delta r_i$ используют для построения дифференциальных кривых массового и поверхностного распределения частиц по размерам.

Помимо расчета распределений частиц по размерам, микроскопические методы позволяют составить морфологическое описание исследуемого объекта, которое включает в себя важную информацию о форме частиц, строении их граней, блеске, пористости, особенностях структуры и состава частиц.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Оптический микроскоп.
- Предметные и покровные стекла.
- Шпатель, ступка с пестиком, измерительный цилиндр.
- Эмульсия или порошок (например, кварц, корунд, сажа).
- Дисперсионная среда (например, парафиновое масло, глицерин, дистиллированная вода).

Приготовление препаратов. Для микроскопического анализа используют эмульсию или суспензию порошка.

Для приготовления суспензии порошка в качестве дисперсионной среды используют масла или глицерин. Для этого небольшое количество порошка (на кончике шпателя) вносят в каплю жидкости, помещенную на предметное стекло, и смесь тщательно перетирают, затем накрывают покровным стеклом. Стекла должны быть предварительно тщательно вымыты хромовой смесью.

Если в качестве дисперсионной среды используют воду, то навеску порошка перетирают в ступке с небольшим количеством воды, после чего смесь переносят в цилиндр и разбавляют водой из расчета получения ~0,5 %-ной (мас.) суспензии. Для предотвращения агрегации частиц к суспензии добавляют несколько капель жидкого стекла или раствора дифосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Одну-две капли эмульсии или суспензии наносят на предметное стекло и накрывают покровным стеклом.

При анализе высокодисперсных частиц в водной среде следует увеличить вязкость дисперсионной среды, для чего одну-две капли приготовленной водной эмульсии (суспензии) вносят при перемешивании в 1 мл нагретого раствора желатины (0,3 г желатины на 100 мл воды).

Методика микроскопического анализа. Для проведения дисперсионного анализа используют оптический микроскоп любого типа, предназначенный для лабораторных исследований.

Предметное стекло с образцом эмульсии или порошка помещают под объектив микроскопа и, перемещая тубус микроскопа по вертикали, добиваются наилучшей резкости изображения частиц. Чтобы получить наилучшее для подсчета частиц увеличение, рассматривают образец с разными окулярами (начиная с наименьшего) и выбирают такой, чтобы в поле зрения микроскопа находилось не менее 15 частиц и не более 30–40.

Частицу считают принадлежащей к рассматриваемому полю, если она расположена на одной из половинок границ поля. Например, в случае прямоугольного поля учитывают частицы, находящиеся внутри его, на левой вертикальной и верхней горизонтальной сторонах, на пересечении этих сторон и на другом конце одной из них. Частицы, обнаруженные на остальных сторонах и в углах, не учитывают. В случае поля в форме круга учитывают все частицы, расположенные внутри него, а также все частицы, находящиеся на одной полуокружности и на одном конце проведенного диаметра (рис. 2.13).

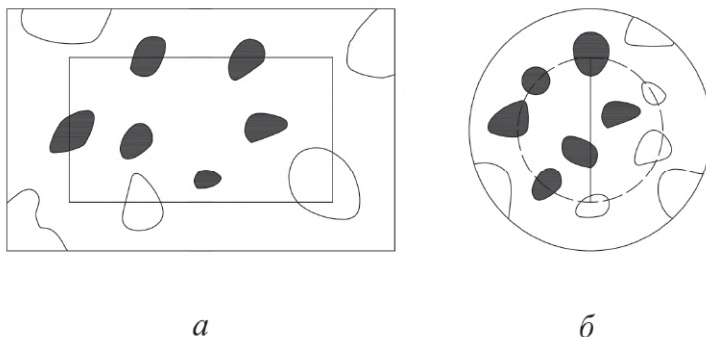


Рис. 2.13. Частицы, принадлежащие полю зрения микроскопа (учитываемые частицы на рисунке затемнены)

Для получения достоверных результатов подсчет частиц по фракциям следует проводить не менее 6 раз в разных местах данного препарата. Выбор нового поля зрения осуществляют произвольным перемещением образца под микроскопом с помощью микрометрических винтов предметного столика. Калибровку области изображения и измерение размеров частиц можно осуществлять несколькими способами. Ниже приведено описание двух наиболее распространенных способов.

Вариант 1. Дисперсионный анализ эмульсий с использованием оптического микроскопа и микрометрической сетки

В данном способе измерений размеров частиц дисперсных систем используется микрометрическая сетка, вставленная в окуляр (сетчатый окуляр-микрометр, рис. 2.14).

В таком окуляре на стеклянной пластинке нанесен квадрат. Длина сторон квадрата составляет 10 мм. Каждая сторона квадрата разделена на 20 частей. В результате пересечения горизонтальных и вертикальных линий образуется сетка с интервалами между делениями, равными 0,5 мм. Цена деления сетки зависит от кратности увеличения окуляра и объектива и определяется с помощью окуляр-микрометра.

В качестве статистического размера капель (частиц) принимают наибольший размер проекции на плоскость наблюдения вдоль одной из сторон микрометрической сетки. В одну фракцию включают все капли, диаметр которых содержит одно и то же целое число делений сетки. Если число малых капель в пределах микрометрической сетки значительно превышает число крупных, целесообразно мелкие капли считать не по всей сетке, а только в какой-то ее части, пересчитывая затем содержание таких капель на всю сетку.

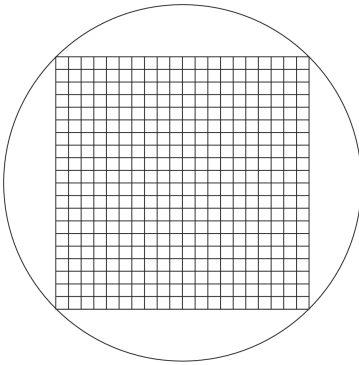


Рис. 2.14. Сетка окуляр-микрометра

Например, капли диаметром < 1 деления (первая фракция) считают в 16 центральных квадратах, 1–2 и 2–3 деления (вторая и третья фракции) – в 36 центральных квадратах. Для определения числа капель, приходящихся на всю сетку, число капель первой фракции умножают на $100/16$, а второй и третьей – на $100/36$. Результаты подсчета записывают в таблицу (табл. 2.11).

Для каждой фракции по данным табл. 2.11 рассчитывают средний радиус по формуле

$$r_i = \frac{a}{2} \left(m + \frac{1}{2} \right), \quad (2.66)$$

где a – цена деления микрометрической сетки; m – целое число делений, укладываемых в диаметре капель данной фракции.

Таблица 2.11. *Результаты подсчета капель с использованием окуляр-микрометра*

| Номер фракции | Подсчитанное число капель (частиц) | | | | | | Всего, n_i |
|------------------------|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|
| | Поле 1 | Поле 2 | Поле 3 | Поле 4 | Поле 5 | Поле 6 | |
| 1. ($d < 1$ дел.) | | | | | | | |
| 2. ($1 < d < 2$ дел.) | | | | | | | |
| 3. ($2 < d < 3$ дел.) | | | | | | | |
| 4. ($3 < d < 4$ дел.) | | | | | | | |
| ... | | | | | | | |
| | | | | | | | n_i |

Дальнейшую обработку данных проводят в соответствии с табл. 2.12. По данным табл. 2.11 и 2.12 и по уравнениям (2.1)–(2.3) рассчитывают средние радиусы частиц r_n , r_s , r_w , а по уравнению (2.4) – коэффициент полидисперсности системы P .

Таблица 2.12. *Результаты дисперсионного анализа*

| Средний радиус частиц фракции r_i , мкм | Число частиц фракции n_i | $n_i r_i$ | $n_i r_i^2$ | $n_i r_i^3$ | $n_i r_i^4$ |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| r_1 | n_1 | | | | |
| r_2 | n_2 | | | | |
| r_3 | n_3 | | | | |
| ... | ... | | | | |
| | n_i | $n_i r_i$ | $n_i r_i^2$ | $n_i r_i^3$ | $n_i r_i^4$ |

Затем рассчитывают интегральные $Q_n = f(r)$, $Q_w = f(r)$ и дифференциальные $\Delta Q_n / \Delta r = f(r)$, $\Delta Q_w / \Delta r = f(r)$ кривые распределения капель (частиц) по числу и массе. Исходные данные записывают в таблицы (табл. 2.13 и 2.14). При расчетах принимают, что интервал радиусов для каждой фракции одинаков и составляет половину цены деления сетки ($\Delta r = a/2$).

Таблица 2.13. *Исходные данные для построения кривых численного распределения частиц по размерам*

| r_i , мкм | $\Delta Q_n =$ $= \frac{n_i}{n_i} \cdot 100\%$ | Содержание частиц с $r \geq r_i$, Q_n , % | $\Delta Q_n / \Delta r$, %/мкм |
|----------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| r_1 | ΔQ_{n1} | $\Delta Q_{n1} + \Delta Q_{n2} + \Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk} = 100\%$ | $\Delta Q_{n1} / \Delta r$ |
| r_2 | ΔQ_{n2} | $\Delta Q_{n2} + \Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk}$ | $\Delta Q_{n2} / \Delta r$ |
| r_3 | ΔQ_{n3} | $\Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk}$ | $\Delta Q_{n3} / \Delta r$ |
| ... | ... | ... | ... |
| r_k | ΔQ_{nk} | ΔQ_{nk} | $\Delta Q_{nk} / \Delta r$ |

Таблица 2.14. *Исходные данные для построения кривых массового распределения частиц по размерам*

| r_i , мкм | $\Delta Q_w =$ $= \frac{n_i r_i^3}{n_i r_i^3} \cdot 100\%$ | Содержание частиц с $r \geq r_i$, Q_w , % | $\Delta Q_w / \Delta r$, %/мкм |
|----------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| r_1 | ΔQ_{w1} | $\Delta Q_{w1} + \Delta Q_{w2} + \Delta Q_{w3} + \dots + \Delta Q_{wk} = 100\%$ | $\Delta Q_{w1} / \Delta r$ |
| r_2 | ΔQ_{w2} | $\Delta Q_{w2} + \Delta Q_{w3} + \dots + \Delta Q_{wk}$ | $\Delta Q_{w2} / \Delta r$ |
| r_3 | ΔQ_{w3} | $\Delta Q_{w3} + \dots + \Delta Q_{wk}$ | $\Delta Q_{w3} / \Delta r$ |
| ... | ... | ... | ... |
| r_k | ΔQ_{wk} | ΔQ_{wk} | $\Delta Q_{wk} / \Delta r$ |

По результатам проведенных расчетов строят интегральные и дифференциальные кривые распределения капель (частиц) по размерам.

Вариант 2. Дисперсионный анализ суспензий с использованием оптического микроскопа с объект-микрометром

Данный вариант проведения измерений основан на использовании объект-микрометра – стеклянной пластинки в форме предметного стекла, на которую нанесен круг, в центре которого имеется шкала (рис. 2.15). Длина шкалы составляет 1 мм. Она разделена на 100 частей. Интервалы между делениями равны 0,01 мм, т.е. 10 мкм.

Объект-микрометр, как правило, используется для определения масштаба изображения на микрофотографиях с целью их последующей компьютерной обработки. Микрофотографии исследуемого образца формируются путем захвата изображения цифровой видеокамерой. Для этого необходимо запустить программное обеспечение камеры и в окне «Камера» выбрать ее модель (например, UCMOS03100KPA). Для создания снимка наблюдаемого поля зрения используется кнопка «Кадр». Для перехода обратно в режим просмотра используется вкладка «Видео».

Для определения размеров частиц суспензии делают 5–6 снимков различных участков исследуемого образца. Выбранные снимки необходимо сохранить (кнопка «Сохранить» на панели инструментов) в заранее созданную папку.

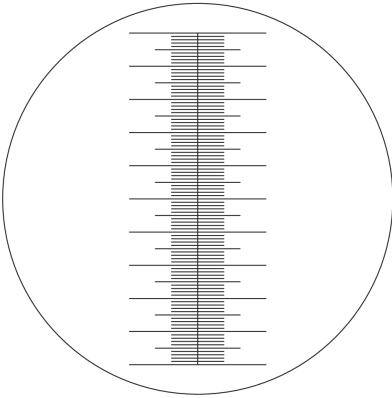


Рис. 2.15. Шкала объект-микрометра

то есть по линии известной длины (сохранение и загрузка калибровки осуществляются в меню «Настройка»).

Для получения информации о размере частиц по микрофотографиям, как правило, используются специальные программы обработки изображений (ImageTool, ImageJ, ImageScore и др.). Ниже приведена последовательность обработки микрофотографий на примере использования программы ImageTool.

После запуска программы необходимо выбрать микрофотографию для дальнейшего анализа. Для этого в меню «Файл» выбирают «Открыть изображение» и указывают путь к сохраненной фотографии.

Для определения размеров частиц необходимо выбрать вкладку «Анализ», а затем способ измерения «Расстояние» и провести измерение указанного преподавателем параметра исследуемых частиц (диаметр Фере, диаметр Мартина и др.).

Результаты измерений сохраняются в отдельном окне программы. После подсчета всех частиц на выбранной фотографии сохраняют полученные данные и переходят к следующей, открыв новый файл с микрофотографией.

Массив полученных данных копируют в программу обработки данных (например, Excel, Origin и др.). Производят сортировку полученных данных по размеру частиц (функция «Сортировка по возрастанию»). Определяют максимальный d_{max} и минимальный d_{min} размеры частиц. Далее рассчитывают интервал размеров частиц в каждой из фракций (ширину столбцов гистограммы):

$$h = (d_{max} - d_{min})/N, \quad (2.67)$$

Кроме того, необходимо сделать и сохранить снимок шкалы объект-микрометра при том же увеличении, что было использовано при получении микрофотографий частиц.

Перед началом обработки выбранной микрофотографии, то есть перед началом определений размеров частиц, необходимо провести калибровку изображения, которая проводится с использованием снимка шкалы объект-микрометра,

где N – число фракций (число столбцов гистограммы), равное, например, 10.

Частицы с учетом их размеров распределяют по фракциям. Интервал размеров, который соответствует каждой фракции, определяют, используя рассчитанное значение h . Например, в первую фракцию попадут частицы с размерами от d_{min} до $d_{min}+h$, во вторую – от $d_{min}+h$ до $d_{min}+2h$, в i -ю фракцию – от $d_{min}+(i-1)h$ до $d_{min}+ih$, в последнюю – от $d_{min}+(N-1)h$ до d_{max} .

После этого рассчитывают для каждой фракции средний радиус частиц, который будет использоваться в дальнейших расчетах. Например, средний радиус частиц для i -й фракции, содержащей n_i частиц, равен

$$r_i = \frac{1}{2} [d_{min} + h(i-1) + h/2]. \quad (2.68)$$

Полученные результаты записывают в табл. 2.15.

Таблица 2.15. *Результаты подсчета частиц (капель) по данным анализа микрофотографий*

| Номер фракции | Средний радиус частиц фракции $r_{i\text{ ср}}, \text{ мкм}$ | Подсчитанное число частиц (капель) | | | | | | Всего, n_i |
|---------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|
| | | Поле 1 | Поле 2 | Поле 3 | Поле 4 | Поле 5 | Поле 6 | |
| 1. | | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | | |
| 3. | | | | | | | | |
| ... | | | | | | | | |
| 10. | | | | | | | | |
| | | | | | | | | n_i |

Дальнейшую обработку данных проводят в соответствии с табл. 2.15. По данным табл. 2.15 и 2.12 и по уравнениям (2.1)–(2.3) рассчитывают средние радиусы частиц r_n , r_s , r_w , а по уравнению (2.4) – коэффициент полидисперсности системы P .

Затем рассчитывают интегральные $Q_n = f(r)$, $Q_w = f(r)$ и дифференциальные $\Delta Q_n / \Delta r = f(r)$, $\Delta Q_w / \Delta r = f(r)$ кривые распределения частиц по числу и по массе. Исходные данные записывают в таблицы (см. табл. 2.13 и 2.14). По результатам проведенных расчетов строят интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

2. Каким параметром характеризуют интенсивность броуновского движения? Какова взаимосвязь этого параметра с размером частицы?

3. Какие выводы можно сделать из теории броуновского движения, обобщающей свойства истинных растворов и золей?

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

5. Какие основные методы используются для определения размеров частиц и для каких дисперсных систем они применяются?

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

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

8. Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными? Какими параметрами характеризуют полидисперсность?

9. Какие методы можно использовать для нахождения кривых распределения частиц (капель) по размерам и на чем они основаны?

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

11. Как определить содержание частиц для данного интервала размеров по интегральной и дифференциальной кривым распределения?

12. Для каких систем применяется седиментационный анализ в центробежном поле? Как изменяется скорость оседания частиц в центробежном поле в процессе седиментации?

13. Что такое седиментационно-диффузионное равновесие? Чем характеризуются кинетическая и термодинамическая седиментационная устойчивость системы? Как определяют размеры частиц в условиях седиментационно-диффузионного равновесия?

14. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему? Какие методы исследования дисперсных систем основаны на этих явлениях?

15. Какие оптические методы используются для определения раз-

меров частиц дисперсных систем? Укажите границы применимости (по дисперсности) этих методов.

16. Как рассчитать по данным микроскопического анализа среднечисленный, среднеповерхностный и среднемассовый диаметры частиц?

17. Чем определяется разрешающая способность оптического микроскопа? Как ее можно улучшить?

18. Каковы преимущества и недостатки электронной микроскопии, применяемой для определения размеров частиц дисперсных систем?

19. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах? Какими параметрами количественно характеризуют рассеяние света в системе?

20. Какие золи называют «белыми»? Какова связь между оптической плотностью и мутностью белых золь? Для каких дисперсных систем применимо уравнение Рэлея?

21. Как влияют размеры частиц на зависимость оптической плотности «белых» золь от длины волны падающего света?

22. Чем различаются методы нефелометрии и турбидиметрии? Какие параметры дисперсных систем определяют этими методами?

23. В чем заключаются особенности метода ультрамикроскопии? Для каких дисперсных систем применим этот метод? Какие характеристики дисперсных систем могут быть определены этим методом?

24. Чем отличаются методы определения размеров частиц, базирующиеся на статическом и динамическом светорассеянии?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Частицы бентонита дисперсностью $D = 0,8 \text{ мкм}^{-1}$ оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ_1 частиц 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 оседут частицы на то же расстояние в центробежном поле, если начальное расстояние от оси вращения $x_0 = 0,15 \text{ м}$, а скорость вращения центрифуги $n = 600 \text{ об/с}$.

Решение. Скорость оседания частиц радиусом r в сплошной среде при соблюдении закона Стокса выражается уравнением (2.23):

$$u = \frac{h}{\tau_1} = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta},$$

откуда

$$\tau_1 = \frac{9\eta h 4D^2}{2(\rho - \rho_0)g},$$

где $D = \frac{1}{2r}$.

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

Для частиц, оседающих в центробежном поле, справедливо соотношение (2.31):

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau_2}{9\eta},$$

где $x = x_0 + h$; $\omega = 2\pi n$ – угловая скорость вращения центрифуги.

Время оседания в центробежном поле составит

$$\begin{aligned} \tau_2 &= \frac{9\eta \ln[(x_0 + h) / x_0] \cdot 4D^2}{2(\rho - \rho_0)4\pi^2 n^2} = \\ &= \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln[(0,15 + 0,10) / 0,15] \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot (3,14)^2 \cdot 600^2} = 0,83 \text{ с.} \end{aligned}$$

Искомое соотношение равно

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

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

Решение. Среднеквадратичный сдвиг частицы $\bar{\Delta}$ за промежуток времени τ определяется по закону Эйнштейна – Смолуховского (2.17):

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

Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна (2.19):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r},$$

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

Тогда среднеквадратичный сдвиг частицы составит

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

3. Рассчитайте осмотическое давление 30%-ного (мас.) гидрозоля SiO_2 при 293 К, если удельная поверхность частиц $s_{\text{уд}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность частиц гидрозоля $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1,0 \text{ г/см}^3$.

Решение. Осмотическое давление в дисперсных системах рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа (2.20):

$$\pi = \nu k_{\text{Б}} T = \frac{c}{m} k_{\text{Б}} T,$$

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

Рассчитываем массовую концентрацию дисперсной фазы:

$$c = \frac{0,3}{0,3/\rho + 0,7/\rho_0} = \frac{0,3}{0,3/(2,2 \cdot 10^3) + 0,7/(1,0 \cdot 10^3)} = 358,7 \text{ кг/м}^3.$$

Для сферических частиц

$$m = \frac{\pi d^3 \rho}{6}.$$

Поскольку $s_{\text{уд}} = \frac{6}{d\rho}$, то $d = \frac{6}{s_{\text{уд}}\rho}$. Тогда

$$m = \frac{36\pi}{s_{\text{уд}}^3 \rho^2} = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Таким образом, осмотическое давление равно

$$\pi = \frac{358,7}{1,19 \cdot 10^{-21}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 1,22 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2.$$

4. Найдите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления седиментационно-диффузионного равновесия при 293 К на высоте $h = 8,56 \text{ см}$ концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$, плотность воды $\rho_0 = 1,0 \text{ г/см}^3$.

Решение. Распределение частиц по высоте при установлении седиментационно-диффузионного равновесия описывается гипсометрическим уравнением (2.27):

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = - \frac{Vg(\rho - \rho_0)h}{k_{\text{Б}}T},$$

где V – объем частицы, равный для сферических частиц $(4/3)\pi r^3$.

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

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

5. Ниже приведены данные о распределении сферических частиц гидрозоля селена по высоте h под действием силы тяжести при 293 К в условиях седиментационно-диффузионного равновесия:

| h , мкм | 550 | 850 | 1050 | 1250 |
|------------------------------------|-----|-----|------|------|
| Число частиц в единице объема, v | 595 | 271 | 165 | 90 |

Используя эти данные, рассчитайте коэффициент диффузии частиц селена в воде. Плотность частиц селена примите равной 4,81 г/см³.

Решение. Распределение частиц в поле тяжести описывается гипсометрическим законом Лапласа (2.27):

$$\ln v_h - \ln v_0 = - \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{k_b T} h.$$

В соответствии с этим законом строят график в координатах $\ln v = f(h)$ (рис. 2.16).

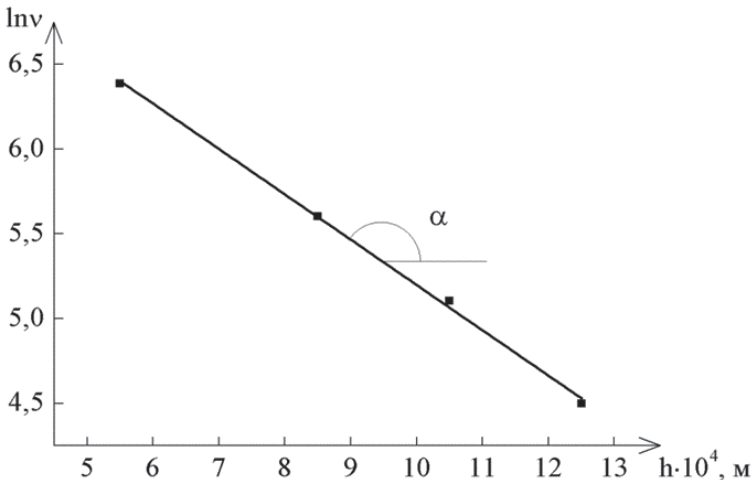


Рис. 2.16. Зависимость концентрации частиц от высоты при седиментационно-диффузионном равновесии в координатах уравнения (2.27)

Тангенс угла наклона полученной прямой равен

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{k_b T} = - \frac{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0)}{3k_b T} = -2,7 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}.$$

Исходя из величины тангенса, рассчитывают радиус частиц:

$$r = \sqrt[3]{-\frac{3k_B T \cdot \operatorname{tg} \alpha}{4\pi g(\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{-\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \cdot (-2,7 \cdot 10^3)}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot (4810 - 997,7)}} =$$

$$= 4,12 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 41,2 \text{ нм},$$

а затем и их коэффициент диффузии (см. уравнение (2.19)):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 4,12 \cdot 10^{-8}} = 5,21 \cdot 10^{-12} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

6. Агрегативно устойчивый моодисперсный гидрозо́ль серебра выдержан при 25°C в цилиндрическом сосуде до установления седиментационно-диффузионного равновесия. Площадь поверхности дна сосуда $s = 10 \text{ см}^2$, высота слоя зо́ля $H = 6 \text{ см}$, общее содержание дисперсной фазы $m = 0,3 \text{ г}$. Рассчитайте концентрацию дисперсной фазы в кг/м^3 на высоте $h = 3 \text{ см}$. Радиус частиц $r = 7 \text{ нм}$, плотность частиц $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$.

Решение. При установившемся седиментационно-диффузионном равновесии концентрация дисперсной фазы на высоте h в соответствии с гипсометрическим уравнением Лапласа будет равна

$$c_h = c_0 \exp\left(-\frac{h}{h_e}\right), \quad (2.69)$$

где c_0 – концентрация на нулевой отметке; h_e – высота, на которой концентрация изменяется в e раз (см. уравнения (2.27) и (2.28)).

Общее содержание дисперсной фазы m в зо́ле может быть найдено интегрированием уравнения (2.69) по высоте столба зо́ля

$$m = \int_0^H c_h s dh = c_0 s h_e \left[1 - \exp\left(-\frac{H}{h_e}\right) \right], \quad (2.70)$$

откуда

$$c_0 = \frac{m}{s h_e \left[1 - \exp\left(-\frac{H}{h_e}\right) \right]}. \quad (2.71)$$

Значение h_e рассчитываем по уравнению (2.28), которое для сферических частиц принимает вид

$$h_e = \frac{k_B T}{(4/3)\pi r (\rho - \rho_0) g} =$$

$$= \frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{4 \cdot 3,14 \cdot (7 \cdot 10^{-9})^3 (10,5 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 0,0307 \text{ м.}$$

Далее значение c_0 находим по уравнению (2.71):

$$c_0 = \frac{0,3 \cdot 10^{-3}}{10^{-3} \cdot 0,0307 \left[1 - \exp\left(-\frac{0,06}{0,0307}\right) \right]} = 11,39 \text{ кг/м}^3.$$

Массовую концентрацию частиц на высоте $h = 3 \cdot 10^{-2}$ м определяем по уравнению (2.69):

$$c_h = 11,39 \cdot \exp\left(-\frac{0,03}{0,0307}\right) = 4,28 \text{ кг/м}^3.$$

7. Поток света с длиной волны $\lambda = 528$ нм, проходя через слой эмульсии CCl_4 в воде толщиной $l = 5$ см, ослабляется в результате светорассеяния в два раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если ее объемное содержание $c_v = 0,8$ %. Показатель преломления CCl_4 $n_1 = 1,460$, воды $n_0 = 1,333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера – Ламберта – Бера.

Решение. Уравнение Рэлея (2.36) для интенсивности света, рассеиваемого единицей объема дисперсной системы во всех направлениях, имеет следующий вид:

$$I_p = \tau I_0 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 v V^2 I_0 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 c_v \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 I_0.$$

Интенсивность света при прохождении через белый золь уменьшается в соответствии с уравнением Бугера – Ламберта – Бера (2.38):

$$D = \lg \frac{I_0}{I_n} = \frac{\tau l}{2,3}.$$

По условию задачи $I_0/I_n = 2$. Тогда

$$\tau = \frac{2,3D}{l} = \frac{2,3 \lg 2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}.$$

Подставляя полученное значение τ в уравнение Рэлея, находим радиус капель эмульсии:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32 \pi^4 c_v} \left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2} =$$

$$= \sqrt[3]{\frac{13,85 \cdot (5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,460^2 - 1,333^2} \right)^2} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 22,3 \text{ нм.}$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте максимальный диаметр частиц, осаждение или всплытие которых подчиняется закону Стокса. Закон Стокса применим при ламинарном гидродинамическом режиме, когда критерий Рейнольдса $Re = \frac{ud\rho_0}{\eta} \leq 1$ (u и d – скорость движения частиц и их диаметр, соответственно). Плотность ρ_0 и вязкость η среды составляют 1 г/см^3 и $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ соответственно. Плотность частиц дисперсной фазы ρ приведена в нижеследующей таблице:

| № варианта | Дисперсная фаза | Плотность, г/см ³ | № варианта | Дисперсная фаза | Плотность, г/см ³ |
|------------|-----------------|------------------------------|------------|-----------------|------------------------------|
| 1 | Воздух | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 6 | Оксид рения | 11,4 |
| 2 | Бензол | 0,88 | 7 | Опал | 2,1 |
| 3 | Гептан | 0,68 | 8 | Сталь | 7,8 |
| 4 | Глина | 2,7 | 9 | Сурик | 9,1 |
| 5 | Жир | 0,93 | 10 | Хлороформ | 1,48 |

2. Рассчитайте размер сферических частиц и их удельную поверхность (в расчёте на единицу массы), если известно, что при температуре 20°C в воде частицы оседают на расстояние h за время τ .

| № варианта | Состав частиц | Плотность частиц, г/см ³ | τ | h , см |
|------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------|----------|
| 1 | CeO ₂ | 7,13 | 45 с | 7,0 |
| | | | 20 мин | |
| | | | 2 ч | |
| 2 | FeOОН | 4,37 | 13 с | 13,0 |
| | | | 13 мин | |
| | | | 13 ч | |
| 3 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 30 с | 3,0 |
| | | | 50 мин | |

| | | | | |
|----|--------------------------------|------|--------|------|
| | | | 3,5 ч | |
| 4 | MgO | 3,60 | 10 с | 4,5 |
| | | | 38 мин | |
| | | | 1,5 ч | |
| 5 | MoO ₃ | 4,69 | 40 с | 2,0 |
| | | | 25 мин | |
| | | | 2 ч | |
| 6 | Ni(OH) ₂ | 4,15 | 14 с | 14,0 |
| | | | 14 мин | |
| | | | 14 ч | |
| 7 | NiOOH | 3,65 | 15 с | 15,0 |
| | | | 15 мин | |
| | | | 15 ч | |
| 8 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 50 с | 5,0 |
| | | | 10 мин | |
| | | | 4,5 ч | |
| 9 | SeO ₂ | 3,95 | 15 с | 7,5 |
| | | | 15 мин | |
| | | | 150 ч | |
| 10 | SiO ₂ | 2,20 | 30 с | 1,0 |
| | | | 60 мин | |
| | | | 100 ч | |
| 11 | TiO ₂ | 4,23 | 25 с | 10,0 |
| | | | 5 мин | |
| | | | 50 ч | |
| 12 | V ₂ O ₅ | 3,36 | 60 с | 6,0 |
| | | | 30 мин | |
| | | | 5 ч | |
| 13 | Y ₂ O ₃ | 4,84 | 35 с | 5,5 |
| | | | 70 мин | |
| | | | 90 ч | |
| 14 | ZnO | 5,60 | 75 с | 9,0 |
| | | | 45 мин | |
| | | | 4,5 ч | |
| 15 | ZrO ₂ | 5,68 | 50 с | 11,0 |
| | | | 50 мин | |
| | | | 50 ч | |

3. Рассчитайте время, за которое сферические частицы в воде при 25⁰С оседают на расстояние h , если дисперсность частиц равна D .

| № варианта | Состав частиц | Плотность частиц, г/см ³ | D , мкм ⁻¹ | h , см |
|------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------|
| 1 | CeO ₂ | 7,13 | 0,01 | 10,0 |

| | | | | |
|----|--------------------------------|------|------|------|
| | | | 0,10 | |
| | | | 1,00 | |
| 2 | CuO | 6,30 | 0,02 | 11,0 |
| | | | 0,20 | |
| | | | 2,00 | |
| 3 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 0,03 | 9,0 |
| | | | 0,30 | |
| | | | 3,00 | |
| 4 | MgO | 3,60 | 0,04 | 13,0 |
| | | | 0,40 | |
| | | | 4,00 | |
| 5 | MoO ₃ | 4,69 | 0,05 | 20,0 |
| | | | 0,50 | |
| | | | 5,00 | |
| 6 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 0,06 | 14,0 |
| | | | 0,60 | |
| | | | 6,00 | |
| 7 | SeO ₂ | 3,95 | 0,07 | 11,0 |
| | | | 0,70 | |
| | | | 7,00 | |
| 8 | TiO ₂ | 4,23 | 0,08 | 7,0 |
| | | | 0,80 | |
| | | | 8,00 | |
| 9 | V ₂ O ₅ | 3,36 | 0,01 | 17,0 |
| | | | 0,10 | |
| | | | 1,00 | |
| 10 | Y ₂ O ₃ | 4,84 | 0,03 | 25,0 |
| | | | 0,25 | |
| | | | 2,50 | |
| 11 | ZnO | 5,60 | 0,08 | 12,0 |
| | | | 0,75 | |
| | | | 7,50 | |
| 12 | ZrO ₂ | 5,68 | 0,02 | 1,0 |
| | | | 0,15 | |
| | | | 1,50 | |

4. Рассчитайте, за какое время сферические частицы с удельной поверхностью s_{y0} , находящиеся в среде с вязкостью 1,5 мПа·с, оседают на расстояние h при температуре 293 К.

| № варианта | Состав частиц | Плотность частиц, г/см ³ | s_{y0} , мкм ⁻¹ | h , см |
|------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------|
| 1 | CeO ₂ | 7,13 | 0,06 | 5,0 |
| | | | 0,60 | |
| | | | 6,00 | |

| | | | | |
|----|--------------------------------|------|-------|------|
| 2 | CuO | 6,30 | 0,02 | 12,5 |
| | | | 0,20 | |
| | | | 2,00 | |
| 3 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 0,03 | 8,0 |
| | | | 0,30 | |
| | | | 3,00 | |
| 4 | MgO | 3,60 | 0,07 | 10,0 |
| | | | 0,70 | |
| | | | 7,00 | |
| 5 | MoO ₃ | 4,69 | 0,09 | 11,0 |
| | | | 0,90 | |
| | | | 9,00 | |
| 6 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 0,05 | 15,0 |
| | | | 0,54 | |
| | | | 5,40 | |
| 7 | SeO ₂ | 3,95 | 0,02 | 2,0 |
| | | | 0,20 | |
| | | | 2,00 | |
| 8 | SiO ₂ | 2,20 | 0,15 | 20,0 |
| | | | 1,5 | |
| | | | 15,00 | |
| 9 | TiO ₂ | 4,23 | 0,08 | 12,0 |
| | | | 0,84 | |
| | | | 8,40 | |
| 10 | V ₂ O ₅ | 3,36 | 0,01 | 7,5 |
| | | | 0,12 | |
| | | | 1,2 | |
| 11 | Y ₂ O ₃ | 4,84 | 0,02 | 2,5 |
| | | | 0,24 | |
| | | | 2,4 | |
| 12 | ZnO | 5,60 | 0,07 | 8,0 |
| | | | 0,72 | |
| | | | 7,20 | |
| 13 | ZrO ₂ | 5,68 | 0,02 | 1,0 |
| | | | 0,18 | |
| | | | 1,80 | |

5. Постройте кривую седиментации и, используя аналитический метод Н. Н. Цюрупы, рассчитайте и построьте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам водной суспензии. Примите, что температура равна 20⁰С, а высота оседания составляет 0,15 м. Исходные данные о зависимости массы осевших ча-

стиц m от времени оседания τ и плотность частиц дисперсной фазы ρ приведены в нижеследующей таблице:

| № варианта | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------|-------------|---------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------|-------------|
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| Сульфат бария $\rho = 4,50 \text{ г/см}^3$ | | Оксид алюминия $\rho = 4,00 \text{ г/см}^3$ | | Тальк $\rho = 2,74 \text{ г/см}^3$ | | Глина $\rho = 2,68 \text{ г/см}^3$ | | Оксид ванадия $\rho = 3,35 \text{ г/см}^3$ | |
| τ , мин | m , мг | τ , мин | m , мг | τ , мин | m , мг | τ , мин | m , мг | τ , мин | m , мг |
| 0,4 | 92 | 0,4 | 36 | 1 | 45 | 0,5 | 60 | 0,56 | 68 |
| 0,6 | 127 | 0,8 | 66 | 2 | 83 | 0,7 | 81 | 1,18 | 78 |
| 1,0 | 183 | 1,2 | 92 | 3 | 115 | 1,0 | 102 | 3,5 | 110 |
| 1,5 | 235 | 2 | 132 | 5 | 166 | 1,3 | 128 | 4,5 | 117 2 |
| | 275 | 4 | 200 | 10 | 250 | 1,5 | 142 | 6,4 | 123 3 |
| | 330 | 6 | 240 | 15 | 300 | 2,0 | 170 | 8,5 | 128 |
| 4 | 366 | 8 | 266 | 20 | 333 | 2,5 | 193 | 10,3 | 131 |
| 6 | 412 | 10 | 285 | 25 | 357 | 3,0 | 212 | 14 | 138 |
| 10 | 456 | 15 | 316 | 30 | 375 | 6,0 | 280 | 19,8 | 140 |
| 20 | 500 | 20 | 332 | 50 | 416 | 15 | 352 | 28 | 143 |
| 40 | 520 | 40 | 363 | 100 | 454 | 30 | 383 | 33,08 | 146 |

| № варианта | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------------|-------------|
| 6 | | 7 | | 8 | | 9 | | 10 | |
| Оксид скандия $\rho = 3,80 \text{ г/см}^3$ | | Оксид молибдена (VI) $\rho = 4,69 \text{ г/см}^3$ | | Оксид ниобия (V) $\rho = 4,95 \text{ г/см}^3$ | | Опал $\rho = 2,18 \text{ г/см}^3$ | | Оксид цинка $\rho = 5,6 \text{ г/см}^3$ | |
| τ , мин | m , мг | τ , мин | m , мг | τ , мин | m , мг | τ , мин | m , мг | τ , мин | m , мг |
| 0,3 | 55 | 1 | 39 | 0,8 | 38 | 0,25 | 20 | 0,75 | 50 |
| 0,7 | 68 | 2,5 | 78 | 2 | 69 | 1 | 60 | 1,5 | 100 |
| 1,4 | 81 | 5 | 128 | 4 | 109 | 1,5 | 90 | 3 | 150 |
| 2,6 | 95 | 9 | 179 | 7 | 143 | 3 | 120 | 4,5 | 200 |
| 3 | 110 | 14 | 228 | 12 | 186 | 6 | 180 | 6 | 220 |
| 5 | 126 | 20 | 269 | 19 | 209 | 9 | 210 | 12 | 240 |
| 9 | 141 | 30 | 309 | 31 | 232 | 15 | 245 | 24 | 260 |
| 16 | 154 | 46 | 346 | 42 | 246 | 22 | 270 | 48 | 280 |
| 25 | 162 | 62 | 371 | 57 | 254 | 33 | 285 | 69 | 287 |
| 36 | 167 | 80 | 389 | 69 | 260 | 45 | 300 | 99 | 295 |
| 49 | 171 | 100 | 396 | 80 | 265 | 57 | 305 | 144 | 301 |

6. Постройте кривую седиментации и, используя метод касательных, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам водной суспензии. Примите, что плотность и вязкость дисперсионной среды равны 1 г/см^3 и $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ соответственно, а высота оседания составляет $0,2 \text{ м}$. Исходные данные по кинетике седиментации в форме зависимости массы осевших частиц m от времени седиментации τ и плотность частиц дисперсной фазы ρ приведены в таблице.

| № варианта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Состав частиц и их плотность, г/см^3 | Оксид железа, $\rho = 5,24$ | Оксид титана, $\rho = 4,26$ | Оксид кремния, $\rho = 2,2$ | Фторид кальция, $\rho = 3,18$ | Алмаз, $\rho = 3,5$ |
| τ , мин | m , мг | | | | |
| 1 | 94 | 43 | 32 | 15 | 27 |
| 2 | 130 | 87 | 64 | 30 | 55 |
| 3 | 150 | 118 | 93 | 44 | 83 |
| 5 | 166 | 155 | 138 | 76 | 140 |
| 8 | 178 | 205 | 186 | 121 | 225 |
| 10 | 184 | 229 | 223 | 148 | 281 |
| 15 | 194 | 260 | 299 | 205 | 394 |
| 20 | 198 | 279 | 336 | 251 | 420 |
| 25 | 200 | 295 | 368 | 296 | 433 |
| 30 | 200 | 307 | 397 | 342 | 433 |
| 40 | — | 310 | 405 | 377 | — |
| 50 | — | 310 | 405 | 380 | — |
| № варианта | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Состав частиц и их плотность, г/см^3 | Глина, $\rho = 2,73$ | Оксид никеля (II), $\rho = 6,67$ | Оксид свинца (II), $\rho = 9,45$ | Карбонат свинца, $\rho = 6,55$ | Оксид рения (IV), $\rho = 11,4$ |
| τ , мин | m , мг | | | | |
| 1 | 24 | 39 | 70 | 80 | 100 |
| 2 | 49 | 71 | 115 | 135 | 160 |
| 3 | 72 | 95 | 150 | 175 | 200 |
| 5 | 122 | 133 | 200 | 230 | 260 |
| 8 | 186 | 175 | 220 | 270 | 310 |
| 10 | 224 | 200 | 240 | 300 | 330 |
| 15 | 306 | 230 | 260 | 345 | 365 |
| 20 | 377 | 254 | 280 | 370 | 390 |
| 25 | 423 | 276 | 287 | 390 | 400 |
| 30 | 454 | 289 | 295 | 405 | 410 |
| 40 | 506 | 305 | 301 | 420 | 415 |
| 50 | 510 | 309 | 304 | 422 | 417 |

7. 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 радиус и удельную поверхность (в расчете на единицу массы) сферических частиц гидрозоля, если скорость вращения ротора центрифуги 8700 об/мин, плотность частиц золота $19,3 \text{ г/см}^3$. Плотность и вязкость дисперсионной среды примите равными 1 г/см^3 и $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ соответственно.

8. Рассчитайте размер частиц гидрозоля SiO_2 , участвующих в тепловом движении при температуре 293 К, используя нижеследующие данные о времени сдвига τ и величине соответствующего среднеквадратичного сдвига $\bar{\Delta}$:

| № варианта | $\bar{\Delta}$, мкм | τ , с | № варианта | $\bar{\Delta}$, мкм | τ , с |
|------------|----------------------|------------|------------|----------------------|------------|
| 1 | 8,0 | 3 | 6 | 4,0 | 5 |
| 2 | 10,0 | 10 | 7 | 3,0 | 2 |
| 3 | 4,0 | 1 | 8 | 9,0 | 4 |
| 4 | 5,0 | 1 | 9 | 7,0 | 3 |
| 5 | 7,5 | 2 | 10 | 6,0 | 2 |

9. Определите среднеквадратичный сдвиг за время τ для частиц гидрозоля SiO_2 радиусом r при температуре 293 К.

| № варианта | r , нм | τ , с | № варианта | r , нм | τ , с |
|------------|----------|------------|------------|----------|------------|
| 1 | 50 | 10 | 6 | 50 | 2 |
| 2 | 30 | 5 | 7 | 60 | 1 |
| 3 | 70 | 8 | 8 | 70 | 3 |
| 4 | 100 | 4 | 9 | 40 | 7 |
| 5 | 40 | 3 | 10 | 100 | 6 |

10. Определите среднеквадратичный сдвиг за время τ для частиц гидрозоля SiO_2 с удельной поверхностью $s_{\text{уд}}$ при температуре 293 К. Плотность кремнезема примите равной $2,2 \text{ г/см}^3$.

| № варианта | $s_{\text{уд}} \cdot 10^{-4}$, м ² /кг | τ , с | № варианта | $s_{\text{уд}} \cdot 10^{-4}$, м ² /кг | τ , с |
|------------|----------------------------------------------------|------------|------------|----------------------------------------------------|------------|
| 1 | 9,0 | 4 | 6 | 4,0 | 5 |
| 2 | 8,0 | 2 | 7 | 3,0 | 1 |
| 3 | 7,0 | 4 | 8 | 2,0 | 10 |
| 4 | 6,0 | 3 | 9 | 2,5 | 8 |
| 5 | 5,0 | 7 | 10 | 7,5 | 6 |

11. Используя данные о величине коэффициента диффузии D частиц золота в воде при 298 К, рассчитайте их дисперсность.

| № варианта | $D \cdot 10^7, \text{ м}^2/\text{сут}$ | № варианта | $D \cdot 10^7, \text{ м}^2/\text{сут}$ |
|------------|----------------------------------------|------------|----------------------------------------|
| 1 | 4,2 | 6 | 4,5 |
| 2 | 4,7 | 7 | 1,0 |
| 3 | 5,2 | 8 | 4,0 |
| 4 | 3,0 | 9 | 2,8 |
| 5 | 3,5 | 10 | 3,7 |

12. Ниже приведены результаты измерения среднеквадратичного сдвига частиц гуммигута в воде при 290 К:

| Время сдвига, с | 30 | 60 | 90 | 120 |
|-------------------------------|-----|------|------|------|
| Среднеквадратичный сдвиг, мкм | 7,5 | 10,2 | 12,6 | 14,8 |

На основании этих данных определите среднее значение числа Авогадро. Радиус частиц суспензии равен 0,212 мкм.

13. Рассчитайте частичную концентрацию золя при 293 К, если известен коэффициент диффузии сферических частиц D и их массовая концентрация c (дисперсионной средой является вода).

| № варианта | Состав частиц | Плотность частиц, г/см ³ | $c, \text{ г/л}$ | $D \cdot 10^7, \text{ м}^2/\text{сут}$ |
|------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------|----------------------------------------|
| 1 | CeO ₂ | 7,13 | 0,3 | 5,3 |
| 2 | Fe ₂ O ₃ | 5,26 | 2,0 | 5,5 |
| 3 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 0,5 | 4,5 |
| 4 | MgO | 3,60 | 0,45 | 14 |
| 5 | MnO ₂ | 5,02 | 1,4 | 3,1 |
| 6 | MoO ₃ | 4,69 | 0,6 | 4,7 |
| 7 | NiO | 6,67 | 0,65 | 4,0 |
| 8 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 1,0 | 3,2 |
| 9 | SeO ₂ | 3,95 | 1,5 | 2,5 |
| 10 | SiO ₂ | 2,20 | 0,7 | 18 |
| 11 | WO ₃ | 7,25 | 1,2 | 9,0 |
| 12 | Y ₂ O ₃ | 5,20 | 0,8 | 3,5 |
| 13 | ZrO ₂ | 5,89 | 0,9 | 21 |

14. В нижеследующей таблице приведены значения среднеквадратичного сдвига $\bar{\Delta}$ частиц золя платины за время τ в разных средах вязкостью η при 293 К:

| Среда | $\eta \cdot 10^4, \text{ Па} \cdot \text{с}$ | $\tau, \text{ с}$ | $\bar{\Delta}, \text{ мкм}$ |
|----------|----------------------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Ацетон | 3,2 | 1,60 | 6,2 |
| Вода | 10,8 | 0,65 | 2,1 |
| Пропанол | 22,6 | 0,45 | 1,3 |

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

15. Определите при 25⁰С толщину гидратной оболочки частиц золя с массовой концентрацией c и частичной концентрацией v при плотности частиц ρ . Среднеквадратичный сдвиг частиц составляет $\bar{\Delta}$ за время τ . Вязкость дисперсионной среды примите равной 1,5 мПа·с.

| № варианта | Состав частиц | ρ , г/см ³ | c , г/л | $v \cdot 10^{-18}$, частиц/м ³ | $\bar{\Delta}$, мкм | Время сдвига, с |
|------------|--------------------------------|----------------------------|-----------|--------------------------------------------|----------------------|-----------------|
| 1 | Al ₂ O ₃ | 3,90 | 20,00 | 1,0 | 2 | 2 |
| 2 | CeO ₂ | 7,13 | 0,90 | 0,5 | 6 | 8 |
| 3 | Fe ₂ O ₃ | 5,20 | 0,35 | 2,0 | 8 | 5 |
| 4 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 0,86 | 2,2 | 5 | 6 |
| 5 | MgO | 3,60 | 0,60 | 1,5 | 5 | 4 |
| 6 | MnO ₂ | 5,02 | 0,60 | 1,9 | 6 | 8 |
| 7 | MoO ₃ | 4,69 | 0,30 | 3,0 | 6 | 5 |
| 8 | NiO | 6,67 | 0,95 | 0,8 | 5 | 6 |
| 9 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 0,40 | 2,0 | 4 | 3 |
| 10 | SeO ₂ | 3,95 | 0,40 | 1,0 | 5 | 5 |
| 11 | SiO ₂ | 2,20 | 0,75 | 2,7 | 3 | 2 |
| 12 | WO ₃ | 7,25 | 0,70 | 2,4 | 7 | 6 |
| 13 | Y ₂ O ₃ | 5,20 | 0,80 | 3,0 | 4 | 5 |
| 14 | ZrO ₂ | 5,89 | 0,30 | 1,6 | 6 | 7 |

16. При температуре 20⁰С определите частичную концентрацию золя (число частиц/м³), имеющего массовую концентрацию c при плотности частиц ρ , толщине гидратного слоя δ , коэффициенте диффузии частиц D , вязкости дисперсионной среды η .

| № варианта | Состав частиц | ρ , г/см ³ | c , г/л | $D \cdot 10^{12}$, м ² /с | δ , нм | η , мПа·с |
|------------|--------------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------------------|---------------|----------------|
| 1 | CeO ₂ | 7,13 | 0,37 | 3,0 | 2,0 | 1,2 |
| 2 | Cr ₂ O ₃ | 5,60 | 0,08 | 2,5 | 1,8 | 1,5 |
| 3 | CuO | 6,30 | 0,20 | 4,0 | 1,0 | 1,2 |
| 4 | FeOOH | 4,37 | 0,20 | 2,4 | 1,5 | 1,2 |
| 5 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 0,15 | 6,0 | 5,0 | 1,2 |
| 6 | MgO | 3,60 | 3,60 | 9,0 | 2,5 | 1,2 |
| 7 | MoO ₃ | 4,69 | 0,18 | 8,0 | 0,5 | 1,2 |
| 8 | Ni(OH) ₂ | 4,15 | 0,70 | 2,0 | 5,0 | 1,2 |
| 9 | NiOOH | 3,65 | 0,10 | 4,0 | 4,0 | 1,2 |
| 10 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 0,25 | 3,0 | 3,0 | 1,2 |
| 11 | SeO ₂ | 3,95 | 0,35 | 6,0 | 4,0 | 1,2 |
| 12 | SiO ₂ | 2,20 | 0,25 | 7,0 | 2,5 | 1,2 |

| | | | | | | |
|-----------|-------------------------------|------|-------|-----|------|-----|
| 13 | TiO ₂ | 4,23 | 40,00 | 8,0 | 20,0 | 1,2 |
| 14 | V ₂ O ₅ | 3,36 | 3,00 | 5,0 | 5,0 | 1,2 |
| 15 | Y ₂ O ₃ | 5,2 | 20,00 | 2,0 | 20,0 | 1,2 |
| 16 | ZnO | 5,60 | 5,60 | 6,0 | 2,0 | 1,2 |
| 17 | ZrO ₂ | 5,68 | 25,00 | 2,0 | 45,0 | 1,2 |

17. Рассчитайте при температуре 273 К коэффициент диффузии сферических частиц гидрозоля с массовой концентрацией c и осмотическим давлением π при плотности частиц ρ , если вязкость дисперсионной среды равна 1 мПа·с.

| № варианта | Состав частиц | ρ , г/см ³ | c , г/л | π , Па |
|------------|-------------------------------|----------------------------|-----------|------------|
| 1 | AlOOH | 3,0 | 10 | 109,15 |
| 2 | | | 18 | 58,21 |
| 3 | | | 35 | 14,15 |
| 4 | Au | 19,3 | 2,2 | 3,73 |
| 5 | | | 3,0 | 2,95 |
| 6 | | | 4,0 | 16,09 |
| 7 | SiO ₂ | 2,2 | 10 | 4,02 |
| 8 | | | 20 | 11,02 |
| 9 | | | 30 | 132,30 |
| 10 | TiO ₂ | 4,23 | 5 | 38,70 |
| 11 | | | 10 | 22,94 |
| 12 | | | 15 | 4,30 |
| 13 | Y ₂ O ₃ | 5,2 | 30 | 37,50 |
| 14 | | | 20 | 72,88 |
| 15 | | | 10 | 7,87 |
| 16 | ZrO ₂ | 5,89 | 20 | 4,77 |
| 17 | | | 10 | 6,95 |
| 18 | | | 5 | 8,24 |

18. Рассчитайте отношение осмотических давлений двух гидрозолей (форма частиц сферическая) для следующих случаев: 1) одинаковая массовая концентрация c , но различная дисперсность частиц D_1 и D_2 ; 2) одинаковая дисперсность D , но различная массовая концентрация: c_1 и c_2 .

| № варианта | c_1 , г/л | c_2 , г/л | № варианта | D_1 , мкм ⁻¹ | D_2 , мкм ⁻¹ |
|------------|-------------|-------------|------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 7 | 3,5 | 6 | 40 | 20 |
| 2 | 8 | 2 | 7 | 40 | 10 |
| 3 | 9 | 3 | 8 | 30 | 10 |
| 4 | 20 | 4 | 9 | 40 | 8 |
| 5 | 24 | 4 | 10 | 40 | 16 |

19. Для гидрозоля рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшается в e раз при температуре 293 К. Форма частиц сферическая, удельная поверхность дисперсной фазы гидрозоля равна: а) 10^9 м^{-1} ; б) $0,5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$; в) 10^8 м^{-1} .

| № варианта | Состав частиц | ρ , г/см ³ | № варианта | Состав частиц | ρ , г/см ³ |
|------------|--------------------------------|----------------------------|------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | Ag | 10,50 | 11 | NiOOH | 3,65 |
| 2 | AlOOH | 3,00 | 12 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 |
| 3 | Au | 19,30 | 13 | SeO ₂ | 3,95 |
| 4 | CeO ₂ | 7,13 | 14 | SiO ₂ | 2,20 |
| 5 | CuO | 6,30 | 15 | TiO ₂ | 4,23 |
| 6 | FeOOH | 4,37 | 16 | V ₂ O ₅ | 3,36 |
| 7 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 17 | Y ₂ O ₃ | 4,84 |
| 8 | MgO | 3,60 | 18 | YOOH | 3,86 |
| 9 | MoO ₃ | 4,69 | 19 | ZnO | 5,60 |
| 10 | Ni(OH) ₂ | 4,15 | 20 | ZrO ₂ | 5,68 |

20. Ниже в таблице приведены данные о распределении сферических частиц гидрозолей по высоте h под действием силы тяжести при 293 К в условиях седиментационно-диффузионного равновесия. Используя эти данные, рассчитайте коэффициент диффузии частиц.

| № варианта | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------------------------------------|------|------------------------------------|-----|--------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------|------|
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| Ag $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$ | | Au $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$ | | Au $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$ | | BaSO ₄ $\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$ | | CeO ₂ $\rho = 7,13 \text{ г/см}^3$ | |
| h , мкм | v | h , мкм | v | h , мкм | v | h , мкм | v | h , мкм | v |
| 0 | 1500 | 0 | 1250 | 50 | 331 | 0 | 800 | 50 | 1229 |
| 50 | 672 | 50 | 973 | 100 | 183 | 50 | 714 | 100 | 1007 |
| 100 | 301 | 100 | 757 | 200 | 55 | 100 | 637 | 200 | 676 |
| 200 | 60 | 200 | 458 | 300 | 17 | 300 | 404 | 500 | 204 |
| 300 | 12 | 750 | 29 | 400 | 5 | 750 | 145 | 1000 | 28 |

| № варианта | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------|-----|---------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------|-----|
| 6 | | 7 | | 8 | | 9 | | 10 | |
| CuO $\rho = 6,3 \text{ г/см}^3$ | | La ₂ O ₃ $\rho = 6,57 \text{ г/см}^3$ | | Ni(OH) ₂ $\rho = 4,15 \text{ г/см}^3$ | | PbCO ₃ $\rho = 6,55 \text{ г/см}^3$ | | SeO ₂ $\rho = 3,95 \text{ г/см}^3$ | |
| h , мкм | v | h , мкм | v | h , мкм | v | h , мкм | v | h , мкм | v |
| 0 | 750 | 0 | 2000 | 0 | 600 | 100 | 589 | 50 | 746 |

| | | | | | | | | | |
|-----|-----|------|------|-----|-----|------|-----|------|-----|
| 50 | 710 | 50 | 1853 | 100 | 155 | 300 | 363 | 200 | 425 |
| 100 | 672 | 200 | 1473 | 200 | 40 | 400 | 285 | 400 | 201 |
| 200 | 602 | 750 | 635 | 300 | 10 | 500 | 224 | 750 | 54 |
| – | – | 1000 | 434 | 400 | 3 | 1000 | 67 | 1000 | 21 |

№ варианта

| 11 | | 12 | | 13 | | 14 | | 15 | |
|-------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
| SiO ₂ $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$ | | WO ₃ $\rho = 7,2 \text{ г/см}^3$ | | ZnO $\rho = 5,6 \text{ г/см}^3$ | | Бензол $\rho = 0,88 \text{ г/см}^3$ | | Глина $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$ | |
| <i>h</i> , мкм | <i>v</i> | <i>h</i> , мкм | <i>v</i> | <i>h</i> , мкм | <i>v</i> | <i>h</i> , мкм | <i>v</i> | <i>h</i> , мкм | <i>v</i> |
| 100 | 925 | 0 | 600 | 50 | 302 | 0 | 100 | 50 | 539 |
| 200 | 855 | 100 | 401 | 100 | 182 | 200 | 127 | 100 | 483 |
| 300 | 791 | 200 | 268 | 300 | 24 | 300 | 143 | 300 | 314 |
| 500 | 677 | 500 | 80 | 400 | 9 | 500 | 182 | 400 | 253 |
| 1000 | 458 | 750 | 29 | 500 | 3 | 750 | 245 | 1000 | 69 |

21. Определите высоту, на которой после установления седиментационно-диффузионного равновесия при температуре 298 К концентрация сферических частиц гидрозоля плотностью ρ и дисперсностью D уменьшится в n раз.

| № варианта | Состав частиц | ρ , г/см ³ | D , нм ⁻¹ | n |
|------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------|-----|
| 1 | CeO ₂ | 7,13 | 0,40 | 2,0 |
| | | | 0,10 | |
| | | | 0,04 | |
| 2 | CuO | 6,30 | 0,30 | 2,5 |
| | | | 0,20 | |
| | | | 0,02 | |
| 3 | FeOOH | 4,37 | 0,07 | 1,8 |
| | | | 0,05 | |
| | | | 0,01 | |
| 4 | La ₂ O ₃ | 6,57 | 0,20 | 3,0 |
| | | | 0,10 | |
| | | | 0,01 | |
| 5 | MgO | 3,60 | 0,50 | 4,0 |
| | | | 0,10 | |
| | | | 0,05 | |
| 6 | MoO ₃ | 4,69 | 0,020 | 2,5 |

| | | | | |
|----|--------------------------------|------|------|-----|
| | | | 0,10 | |
| | | | 0,02 | |
| 7 | Ni(OH) ₂ | 4,15 | 0,20 | 2,0 |
| | | | 0,10 | |
| | | | 0,01 | |
| | | | 0,30 | |
| 8 | NiOOH | 3,65 | 0,10 | 2,8 |
| | | | 0,05 | |
| | | | 0,25 | |
| 9 | Sc ₂ O ₃ | 3,86 | 0,10 | 4,5 |
| | | | 0,03 | |
| | | | 0,50 | |
| 10 | SeO ₂ | 3,95 | 0,30 | 1,5 |
| | | | 0,03 | |
| | | | 0,20 | |
| 11 | SiO ₂ | 2,20 | 0,10 | 2,3 |
| | | | 0,01 | |
| | | | 0,40 | |
| 12 | TiO ₂ | 4,23 | 0,10 | 4,0 |
| | | | 0,04 | |
| | | | 0,10 | |
| 13 | V ₂ O ₅ | 3,36 | 0,05 | 3,2 |
| | | | 0,01 | |
| | | | 0,20 | |
| 14 | Y ₂ O ₃ | 4,84 | 0,10 | 4,4 |
| | | | 0,01 | |
| | | | 0,08 | |
| 15 | ZnO | 5,60 | 0,05 | 3,6 |
| | | | 0,01 | |
| | | | 0,25 | |
| 16 | ZrO ₂ | 5,68 | 0,10 | 4,2 |
| | | | 0,03 | |
| | | | 0,03 | |

22. Рассчитайте среднеквадратичный сдвиг $\bar{\Delta}$ сферических частиц в воде за 1 с и скорость седиментации u при температуре 293 К. Сравните седиментационную устойчивость дисперсных систем с размерами частиц 10^{-6} м и 10^{-8} м, сопоставляя значения отношений $\bar{\Delta} / u$.

| № варианта | Состав частиц | Плотность частиц, г/см ³ | № варианта | Состав частиц | Плотность частиц, г/см ³ |
|------------|---------------------|-------------------------------------|------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | Al(OH) ₃ | 2,40 | 11 | Nd ₂ O ₅ | 4,95 |
| 2 | BaSO ₄ | 4,50 | 12 | PbCO ₃ | 6,55 |
| 3 | CaCO ₃ | 2,90 | 13 | PbI | 6,15 |

| | | | | | |
|----|------------------------------|------|----|-------------------------|------|
| 4 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 3,15 | 14 | Sc_2O_3 | 3,80 |
| 5 | CeO_2 | 7,10 | 15 | SiO_2 | 2,70 |
| 6 | CuO | 6,30 | 16 | SrCO_3 | 3,70 |
| 7 | Fe_2O_3 | 3,90 | 17 | TiO_2 | 4,15 |
| 8 | La_2O_3 | 6,50 | 18 | WO_3 | 7,20 |
| 9 | MgO | 3,60 | 19 | Y_2O_3 | 4,80 |
| 10 | MnOOH | 4,15 | 20 | Полисти- рол | 1,05 |

23. Рассчитайте радиус частиц гидрозоля, если после установления седиментационно-диффузионного равновесия при 293 К частицы имеют равные значения среднего сдвига (в метрах за 1 с) и скорости осаждения (в метрах за 1 с).

| № варианта | Состав частиц | Плотность частиц, г/см ³ | № варианта | Состав частиц | Плотность частиц, г/см ³ |
|------------|-------------------------|-------------------------------------|------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 1 | Ag | 10,50 | 11 | MoO_3 | 4,70 |
| 2 | AgI | 5,70 | 12 | $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | 3,65 |
| 3 | Al_2O_3 | 4,00 | 13 | NiOOH | 4,15 |
| 4 | Au | 19,30 | 14 | Pt | 21,45 |
| 5 | CeO_2 | 7,13 | 15 | SiO_2 | 2,70 |
| 6 | CuO | 6,30 | 16 | Sm_2O_3 | 4,15 |
| 7 | Eu_2O_3 | 6,55 | 17 | TiO_2 | 4,14 |
| 8 | Gd_2O_3 | 6,80 | 18 | WO_3 | 7,20 |
| 9 | Fe_2O_3 | 3,90 | 19 | ZnO | 5,60 |
| 10 | FeOOH | 4,37 | 20 | ZrO_2 | 5,90 |

24. Агрегативно устойчивый монодисперсный гидрозоль выдержан при 293 К в цилиндрическом сосуде до установления седиментационно-диффузионного равновесия. Площадь дна сосуда равна 25 см², высота слоя золя составляет 10 см, общая масса дисперсной фазы в этом объеме золя равна 1 г. Рассчитайте концентрацию дисперсной фазы в г/м³ на высотах 0, 2, 4, 6, 8 и 10 см от дна сосуда. Радиус частиц r и их плотность ρ приведены в нижеследующей таблице.

| Вариант | Состав частиц | ρ , г/см ³ | r , нм | Вариант | Состав частиц | ρ , г/см ³ | r , нм |
|---------|---------------|----------------------------|--------------|---------|--------------------------|----------------------------|--------------|
| 1 | AgBr | 6,5 | 2 4 8 | 6 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 3,9 | 2 6 15 |
| 2 | AgCl | 5,6 | 2 5 10 | 7 | Pt | 21,4 | 1 6 9 |
| 3 | AgI | 5,7 | 1 | 8 | Se | 4,8 | 2 |

| | | | | | | | |
|---|--------------------------------|------|--------------|----|--------------------|------|----------------|
| | AgI | | 4 12 | | Se | | 10 20 |
| 4 | Al ₂ O ₃ | 3,9 | 2 8 12 | 9 | Y(OH) ₃ | 3,5 | 2 9 15 |
| 5 | Au | 19,3 | 1 5 10 | 10 | Полистирол | 1,05 | 20 30 40 |

25. Для дисперсных систем, характеристики которых приведены в задаче 24, рассчитайте массу дисперсной фазы (в % от общей массы всех частиц), находящейся в нижнем слое золя высотой 5 см.

26. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме $2,2 \cdot 10^{-2}$ мм³ подсчитано 87 частиц аэрозоля. Концентрация аэрозоля $c = 10^{-4}$ кг/м³, плотность дисперсной фазы $\rho = 2$ г/см³, форма частиц – сферическая.

27. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного двумя прямыми эмульсиями с одинаковой объемной концентрацией и равными размерами капель. Примите, что показатель преломления воды $n_0 = 1,333$.

| № варианта | Дисперсная фаза 1 | Дисперсная фаза 2 | № варианта | Дисперсная фаза 1 | Дисперсная фаза 2 |
|------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|--------------------------|
| 1 | Пентан | Бензол | 7 | п-Ксилол | Анилин |
| 2 | Гексан | Гептан | 8 | Гексан | Четырёххлористый углерод |
| 3 | Пентан | Анилин | 9 | Гексан | Хлороформ |
| 4 | Октан | Хлороформ | 10 | Гексан | Анилин |
| 5 | Гексан | Октан | 11 | Нонан | о-Ксилол |
| 6 | Пентан | Бромоформ | 12 | Бромоформ | м-Ксилол |

28. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность света, рассеянного дисперсной системой, больше: при освещении светом с длиной волны λ_1 или с длиной волны λ_2 . Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея, а интенсивности падающих монохроматических лучей света равны.

| № варианта | λ_1 , нм | λ_2 , нм | № варианта | λ_1 , нм | λ_2 , нм |
|------------|------------------|------------------|------------|------------------|------------------|
| 1 | 450 | 630 | 6 | 510 | 620 |
| 2 | 520 | 580 | 7 | 460 | 610 |
| 3 | 500 | 600 | 8 | 480 | 610 |
| 4 | 450 | 600 | 9 | 410 | 590 |
| 5 | 580 | 630 | 10 | 500 | 630 |

29. С помощью нефелометра сравнивают интенсивности света, рассеянного стандартным и исследуемым гидрозолями равных объемных концентраций. Интенсивности рассеянных световых потоков одинаковы при высоте освещенной части исследуемого золя h_1 и высоте стандартного золя h_2 . Средний радиус частиц стандартного золя равен: а) 20 нм; б) 25 нм; в) 30 нм. Рассчитайте радиус частиц исследуемого золя.

| № варианта | h_1 , мм | h_2 , мм | № варианта | h_1 , мм | h_2 , мм |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 5 | 10 | 6 | 20 | 50 |
| 2 | 5 | 20 | 7 | 50 | 5 |
| 3 | 5 | 50 | 8 | 20 | 5 |
| 4 | 10 | 20 | 9 | 50 | 20 |
| 5 | 10 | 50 | 10 | 20 | 10 |

30. Два золя содержат сферические частицы и имеют одинаковую объемную концентрацию дисперсной фазы. Методом нефелометрии установлено, что при одной и той же длине волны отношение интенсивности света, рассеянного первым золем, к интенсивности света, рассеянного вторым золем, равно m . Пользуясь уравнением Рэлея, рассчитайте диаметр частиц первого золя, если диаметр частиц второго золя равен: а) 15 нм; б) 25 нм; в) 33 нм.

| № варианта | m | № варианта | m |
|------------|-----|------------|-----|
| 1 | 2 | 6 | 1/2 |
| 2 | 3 | 7 | 1/3 |
| 3 | 4 | 8 | 1/4 |
| 4 | 5 | 9 | 1/5 |
| 5 | 8 | 10 | 6 |

31. Отношение оптических плотностей двух золей равной объемной концентрации при одной и той же длине волны монохроматического света равно m . Пользуясь уравнением Рэлея, определите радиус частиц второго золя, если радиус частиц первого равен r_1 нм. При расчете следует принять, что поглощение света отсутствует.

| № варианта | r_1 , нм | m | № варианта | r_2 , нм | m |
|------------|------------|-----|------------|------------|------|
| 1 | 33,0 | 2 | 7 | 25,0 | 1/2 |
| 2 | 40,0 | 3 | 8 | 30,0 | 1/3 |
| 3 | 45,0 | 4 | 9 | 15,0 | 1/4 |
| 4 | 65,0 | 8 | 10 | 23,0 | 1/8 |
| 5 | 50,0 | 10 | 11 | 20,0 | 1/10 |
| 6 | 25,0 | 1/3 | 12 | 36,0 | 5 |

32. Поток монохроматического света с длиной волны 540 нм проходит через слой гидрозоля SiO_2 толщиной 30 мм. Доля прошедшего света при различных концентрациях SiO_2 с имеет следующие значения:

| | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| $c \cdot 10^2$, % (об.) | 22,7 | 36,4 | 45,5 | 68,2 | 90,9 |
| Доля прошедшего света, % | 73,0 | 60,5 | 53,5 | 39,0 | 28,5 |

Проверьте применимость закона Бугера – Ламберта – Бера для данной дисперсной системы и рассчитайте диаметр частиц дисперсной фазы, используя уравнение Рэлея. Значения показателей преломления SiO_2 и воды равны 1,563 и 1,333 соответственно.

33. Проверьте применимость уравнения Бугера – Ламберта – Бера для гидрозолей гидроксида железа, используя данные по ослаблению монохроматического света ($\lambda = 500$ нм) этими дисперсными системами:

| | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| Концентрация золя, % (мас.) | 0,20 | 0,10 | 0,08 | 0,04 | 0,02 |
| Толщина слоя, мм | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 5,0 | 5,0 |
| Доля прошедшего света, % | 1,7 | 11,8 | 18,6 | 18,2 | 43,0 |

Определите, какая доля света будет рассеяна 0,02%-ным золем, находящимся в кювете толщиной 30 мм.

34. Оптическая плотность эмульсии бензола в воде, стабилизированной ПАВ, составляет 0,175. Толщина слоя эмульсии равна 30 мм, а длина волны монохроматического света 620 нм. Определите объемную концентрацию (в %) этой дисперсной системы, если для нее применимо уравнение Рэлея. При расчетах примите диаметр частиц дисперсной фазы равным 60 нм. Показатели преломления бензола и воды равны 1,501 и 1,333 соответственно.

35. Через слой эмульсии органического соединения в воде проходят два потока монохроматического света одинаковой начальной интенсивности с длинами волн $\lambda_1 = 440$ нм и $\lambda_2 = 625$ нм. Концентрация этой дисперсной системы составляет 0,2% (об.), а толщина слоя эмульсии равна 7 см. Установлено, что интенсивность прошедшего второго светового потока I_2 в 4 раза превышает интенсивность прошедшего первого светового потока I_1 . Рассчитайте радиус частиц эмульсии, считая, что для нее применимо уравнение Рэлея. Показатели преломления органического соединения и воды примите равными 1,525 и 1,333 соответственно.

36. Используя закономерности светорассеяния в соответствии с теорией Рэлея и ослабления светового потока в соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера, рассчитайте радиус частиц латекса по ре-

зультатам измерения оптической плотности D в кювете толщиной 5,01 см при длине волны света λ , приведенных ниже в таблице:

| Варианты | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация латекса, г/л | 0,2 | 0,5 | 0,4 | 0,8 | 1,2 | 1,5 |
| λ , нм | 400 | 440 | 490 | 540 | 490 | 540 |
| D | 0,347 | 0,402 | 0,552 | 0,203 | 0,451 | 0,623 |
| Варианты | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Концентрация латекса, г/л | 1,1 | 1,3 | 0,8 | 0,95 | 1,4 | 0,9 |
| λ , нм | 480 | 490 | 540 | 582 | 620 | 540 |
| D | 0,418 | 0,518 | 0,203 | 0,160 | 0,128 | 0,280 |

Примите, что плотность и показатель преломления дисперсной фазы составляют 0,945 г/см³ и 1,653 соответственно, а показатель преломления воды равен 1,333.

37. Используя уравнение Геллера, рассчитайте диаметр частиц дисперсной системы по зависимости мутности τ от длины волны света λ :

| № вариан-та | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------|--------------------------|------|------|------|------|------|
| λ , нм | τ , м ⁻¹ | | | | | |
| 400 | 70,8 | 42,3 | 60,3 | 51,4 | — | 37,8 |
| 440 | 50,5 | 32,5 | 47,5 | 37,1 | 70,5 | 27,7 |
| 485 | 35,4 | 24,6 | 37,0 | 26,4 | 52,2 | 20,0 |
| 540 | 24,3 | 18,3 | 28,3 | 18,3 | 35,3 | 14,1 |
| 585 | 18,2 | 14,6 | 23,0 | 13,9 | 27,7 | 10,8 |
| 620 | 14,8 | 12,4 | 19,9 | 11,4 | 23,0 | 9,0 |
| 630 | 14,0 | 11,8 | 19,1 | 10,8 | 21,5 | 8,5 |
| № вариан-та | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| λ , нм | τ , м ⁻¹ | | | | | |
| 400 | 54,8 | 39,6 | 72,1 | — | 96,6 | 87,4 |
| 440 | 42,7 | 29,5 | 55,4 | 26,0 | 77,7 | 66,7 |
| 490 | 32,7 | 21,7 | 40,1 | 17,3 | 52,0 | 45,1 |
| 540 | 24,7 | 15,5 | 31,0 | 14,6 | 38,6 | 33,3 |
| 590 | 20,0 | 12,1 | 25,6 | 11,5 | 30,6 | 25,8 |
| 670 | 17,1 | 10,1 | 18,9 | 8,3 | 24,4 | 19,8 |
| 750 | 16,4 | 9,6 | 9,0 | — | 19,4 | 17,0 |

Примите, что показатель преломления дисперсионной среды составляет 1,333.

38. Рассчитайте радиус частиц лиозоля по зависимости его оптической плотности D от длины волны света λ :

| № вариан- та | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ , нм | <i>D</i> | | | | | |
| 400 | 0,562 | 0,900 | 0,795 | — | — | 0,650 |
| 440 | 0,414 | 0,704 | 0,566 | — | 0,843 | 0,473 |
| 490 | 0,289 | 0,518 | 0,382 | 0,336 | 0,610 | 0,325 |
| 540 | 0,207 | 0,387 | 0,267 | 0,266 | 0,456 | 0,233 |
| 582 | 0,159 | 0,306 | 0,202 | 0,221 | 0,362 | 0,179 |
| 630 | 0,120 | 0,237 | 0,150 | 0,180 | 0,285 | 0,135 |
| № вариан- та | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| λ , нм | <i>D</i> | | | | | |
| 400 | 0,527 | 0,715 | 0,184 | 0,288 | 0,645 | 0,351 |
| 440 | 0,381 | 0,554 | 0,139 | 0,220 | 0,503 | 0,268 |
| 490 | 0,263 | 0,416 | 0,100 | 0,155 | 0,361 | 0,195 |
| 540 | 0,188 | 0,320 | 0,076 | 0,119 | — | 0,150 |
| 590 | 0,145 | 0,263 | 0,058 | 0,093 | 0,215 | 0,124 |
| 670 | 0,111 | 0,214 | 0,039 | 0,061 | 0,133 | 0,092 |
| 750 | — | — | 0,026 | 0,039 | 0,096 | 0,044 |

При расчете используйте уравнение Геллера, принимая, что показатель преломления дисперсионной среды составляет 1,333.

3. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

При контакте двух фаз, из которых хотя бы одна является жидкой, как правило, возникает *двойной электрический слой* (ДЭС), который формируется на межфазной границе. В связи с этим, частицы дисперсной фазы свободнодисперсных систем с жидкой дисперсионной средой (например, золи, суспензии, эмульсии) в большинстве случаев имеют ДЭС. Можно выделить три основных механизма формирования ДЭС на межфазных поверхностях:

- 1) диссоциация поверхностных функциональных групп, принадлежащих одной из фаз (твердой фазе, как правило);
- 2) преимущественная адсорбция ионов одного знака заряда из объема одной фазы на поверхности другой;
- 3) ориентирование полярных молекул на межфазной границе.

Образующийся электрический слой называется двойным, потому что состоит из двух слоев зарядов противоположного знака. При этом один из слоев находится на межфазной поверхности, имеющей потенциал φ_0 (рис. 3.1). Ионы, образующие этот слой, называются *потенциалопределяющими*. Заряд этого слоя компенсируется зарядом второго слоя ионов, называемых *противоионами*. Одна часть противоионов удерживается у поверхности за счет электростатического и адсорбционного взаимодействий, образуя *слой Гельмгольца* или *адсорбционный слой*. Другая часть противоионов находится в растворе, примыкающем к поверхности, и образует *диффузный слой* или *слой Гуи* из-за их участия в тепловом движении.

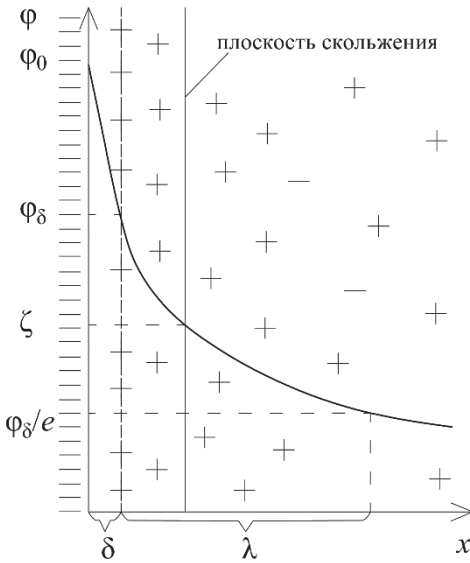


Рис. 3.1. Схема строения двойного электрического слоя

Толщина слоя Гельмгольца δ принимается равной радиусу сольватированных противоионов. Слой потенциалоопределяющих ионов вместе с противоионами слоя Гельмгольца фактически образует плоский электрический конденсатор, в пределах которого потенциал меняется линейно. Потенциал ϕ_δ , соответствующий границе раздела слоя Гельмгольца и диффузного слоя, принято называть *потенциалом диффузного слоя*. В пределах диффузного слоя этот потенциал меняется экспоненциально, как это следует из теории Гуи –

Чепмена:

$$\phi = \phi_\delta e^{-\kappa x}, \quad (3.1)$$

где x – расстояние от начала диффузной части ДЭС; κ – величина, обратная толщине диффузного слоя.

Из уравнения (3.1) следует, что за толщину диффузного слоя (или диффузной части ДЭС) принимается такое расстояние $\lambda = 1/\kappa$, на котором потенциал ϕ_δ уменьшается в число раз, равное основанию натуральных логарифмов e . В соответствии с теорией Гуи – Чепмена толщина диффузного слоя рассчитывается по следующему соотношению:

$$\lambda = 1/\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2F^2 I}}; \quad I = \frac{1}{2} \sum c_{0i} z_i^2, \quad (3.2)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; F – постоянная Фарадея; I – ионная сила дисперсионной среды; c_{0i} и z_i – концентрация и заряд i -го иона.

Как видно из уравнения (3.2), на толщину диффузного слоя влияют такие параметры дисперсной системы, как температура, диэлектрическая проницаемость и ионная сила дисперсионной среды.

Самопроизвольное формирование ДЭС ведет к целому ряду последствий, которые влияют на свойства дисперсных систем. Одним из таких последствий является снижение поверхностной энергии дисперсной системы. Взаимосвязь между поверхностным натяжением σ и электрическим потенциалом ϕ поверхности выражается *первым уравнением Липпмана* (1.38), из которого следует, что при одинаковом знаке

заряда и потенциала поверхности $\frac{d\sigma}{d\phi} < 0$, то есть формирование

двойного электрического слоя ведет к падению поверхностного натяжения. Более наглядно влияние потенциала на поверхностное натяжение видно из *уравнения электрокапиллярной кривой*:

$$\sigma = \sigma_{\max} - \frac{C}{2} (\phi^2 - \phi_{(0)}^2), \quad (3.3)$$

где σ_{\max} – *поверхностное натяжение при нулевом заряде поверхности*; $\phi_{(0)}$ – *потенциал нулевого заряда (потенциал поверхности при $q_s = 0$)*; C – *электрическая емкость ДЭС, отнесенная к единице площади поверхности*.

Уравнение электрокапиллярной кривой может быть получено интегрированием уравнения (1.38) в предположении, что ДЭС может рассматриваться как плоский конденсатор, интегральная емкость которого C является постоянной величиной:

$$C = q_s / \phi. \quad (3.4)$$

Экспериментальная проверка уравнения электрокапиллярной кривой показала, что оно соблюдается только качественно. Это обусловлено более сложным строением двойного электрического слоя. Тем не менее если зависимость $\sigma = f(\phi)$ известна (например, измерена экспериментально), то уравнение (1.38) позволяет определить поверхностную плотность заряда q_s ДЭС, а по *второму уравнению Липпмана* (1.39) можно рассчитать дифференциальную емкость ДЭС при данном значении потенциала.

Другим важным следствием формирования ДЭС на частицах дисперсной системы является то, что в таких системах становятся возможными *электрокинетические явления*. Различают четыре типа электрокинетических явлений:

1. *Электрофорез* – движение частиц дисперсной фазы под действием приложенного электрического поля.

2. *Электроосмос* – движение жидкой дисперсионной среды в пористом теле под действием приложенного электрического поля.

3. *Потенциал седиментации* или *потенциал Дорна* – возникновение разности потенциалов по высоте столба суспензии, содержащей оседающие частицы.

4. *Потенциал течения (протекания)* или *потенциал Квинке* – возникновение разности потенциалов, например по длине капилляра при протекании в нем дисперсионной среды за счет перепада давления.

Два последних явления являются обратными по отношению к двум первым. При электрофорезе и электроосмосе движение фаз вызывается приложенной разностью потенциалов, то есть действием электрических сил, а в двух последних явлениях движение фаз, вызванное действием иных сил (сила тяжести, разность давлений), приводит к появлению разности потенциалов.

При любом из электрокинетических явлений происходит движение одной из фаз относительно другой. Это приводит к тому, что целостность диффузной части ДЭС нарушается. Например, при электрофорезе (или седиментации) часть диффузного слоя, примыкающая к поверхности частицы, движется вместе с частицей, а другая, более удаленная от поверхности часть остается неподвижной. В результате возникает плоскость скольжения, находящаяся на расстоянии l от слоя Гельмгольца (см. рис. 3.1). Потенциал ζ , соответствующий плоскости скольжения и являющийся частью потенциала диффузного слоя, называется *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом*. Используя уравнение Гуи – Чепмена (3.1) при $x = l$, можно записать

$$\zeta = \varphi_{x=l} = \varphi_{\delta} e^{-kl} = \varphi_{\delta} e^{-l/\lambda}. \quad (3.5)$$

Из уравнения (3.5) следует, что величина электрокинетического потенциала в основном определяется потенциалом диффузного слоя φ_{δ} и его толщиной λ . А это значит, что параметры, влияющие на толщину диффузного слоя (температура, диэлектрическая проницаемость среды, ионная сила), будут влиять и на величину дзета-потенциала. При этом введение электролитов в дисперсионную среду играет особую роль, поскольку за счет таких добавок можно не только изменить толщину диффузного слоя и величину электрокинетического потенциала, но и изменить знак дзета-потенциала. В общем случае явление изменения знака электрокинетического потенциала, вызванное добавкой электролита, называют *перезарядкой*.

Электролиты, введение которых в дисперсионную среду вызывает только уменьшение величины λ (сжатие диффузной части ДЭС) за счет повышения ионной силы, называют *индифферентными*. Такие электро-

литы, как правило, содержат однозарядные ионы, которые специфически не адсорбируются в слое Гельмгольца. К числу *неиндифферентных* относятся электролиты, ионы которых способны специфически адсорбироваться в слое Гельмгольца. Это, как правило, ионы H^+ и OH^- (особенно для оксидов и гидроксидов), многозарядные ионы неорганических электролитов, ионогенные ПАВ и полиэлектролиты.

Специфическая адсорбция ионов в слое Гельмгольца может сопровождаться подавлением диссоциации функциональных групп поверхности или образованием нерастворимого (недиссоциирующего) соединения при взаимодействии вводимых ионов с потенциалопределяющими ионами. И в том и в другом случае такая адсорбция сопровождается нейтрализацией заряда поверхности и падением абсолютной величины поверхностного потенциала, потенциала диффузного слоя и электрокинетического потенциала (рис. 3.2, а, б).

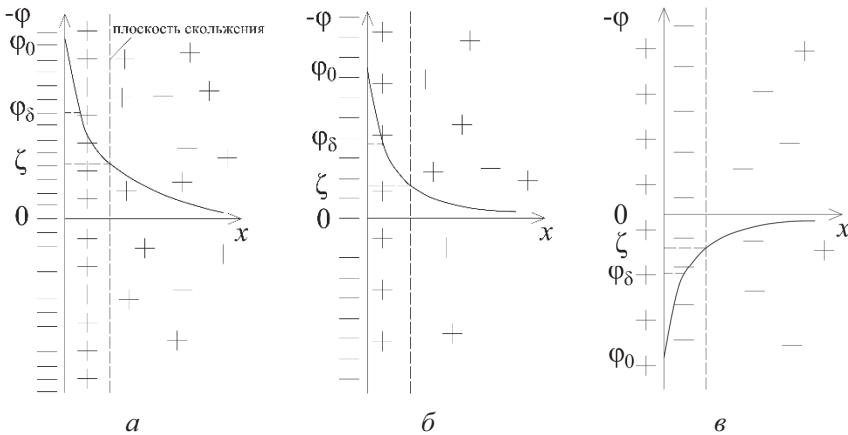


Рис. 3.2. Влияние концентрации добавляемого электролита на строение ДЭС при химическом взаимодействии ионов: а – *исходное состояние*; б – *после введения части электролита*; в – *состояние перезарядки поверхности*.

Концентрация электролита, при которой электрокинетический потенциал становится равным нулю, называется *изоэлектрической точкой*. Дальнейшее повышение концентрации такого электролита обычно ведет к дополнительной адсорбции ионов, вызвавших нейтрализацию заряда поверхности. Следствием такой адсорбции является формирование нового двойного электрического слоя, в котором адсорбировавшиеся ионы играют роль потенциалопределяющих (рис. 3.2, в). При этом меняется знак заряда и потенциала поверхности и соответственно знак электрокинетического потенциала.

Специфическая адсорбция ионов в слое Гельмгольца может и не сопровождаться образованием недиссоциирующего соединения с потенциалопределяющими ионами, но накопление таких ионов в слое Гельмгольца и в этом случае приведет к падению абсолютной величины потенциала диффузного слоя ϕ_δ и ζ -потенциала (рис. 3.3, а, б). Дополнительная (сверхэквивалентная) адсорбция таких ионов также может привести как к изoeлектрическому состоянию (рис. 3.3, в), так и к смене знака электрокинетического потенциала – к перезарядке (рис. 3.3, г). Следует отметить, что в этом случае, вплоть до достижения изoeлектрического состояния, адсорбция является ионообменной, поскольку ионы вводимого электролита заменяют противоионы, которые присутствовали в ДЭС изначально.

Таким образом, электрокинетический потенциал является важнейшей характеристикой дисперсной системы. Он может быть найден при использовании любого из электрокинетических явлений. Например, дзета-потенциал может быть определен по данным электрофореза или электроосмоса, если известны скорости движения фаз и некоторые другие параметры. При электрофорезе электрокинетический потенциал может быть рассчитан по уравнению Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\epsilon \epsilon_0 E} \quad \text{или} \quad \zeta = \frac{\eta u_{эф}}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (3.6)$$

где η – вязкость среды; u_0 – линейная скорость движения фаз; E – напряженность электрического поля; $u_{эф} = u_0 / E$ – электрофоретическая подвижность частиц (при электрофорезе).

Уравнение (3.6) применимо как для электрофореза, так и для электроосмоса, но при определении дзета-потенциала по данным электроосмоса более удобной является другая форма этого уравнения:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa_v v}{\epsilon \epsilon_0 I}, \quad (3.7)$$

где v – объемная скорость течения дисперсионной среды; κ_v – удельная электропроводность среды; I – сила тока.

Необходимо отметить, что уравнения (3.6) и (3.7) получены в предположении того, что толщина диффузного слоя λ значительно меньше радиуса частиц r (при электрофорезе) или радиуса пор r_n (при электроосмосе). Если эти условия не соблюдаются, то есть величина λ соизмерима с радиусом частиц (или пор), то в уравнения (3.6) и (3.7) необходимо вводить поправки. В частности, если при электрофорезе

$\lambda \geq r$, то под действием электрического поля двойной электрический слой частиц поляризуется (нарушается симметрия диффузного слоя вокруг частицы), что ведет к возникновению диполя. Электрическое поле такого диполя направлено против основного поля, под действием которого частицы движутся. В итоге движение частицы замедляется.

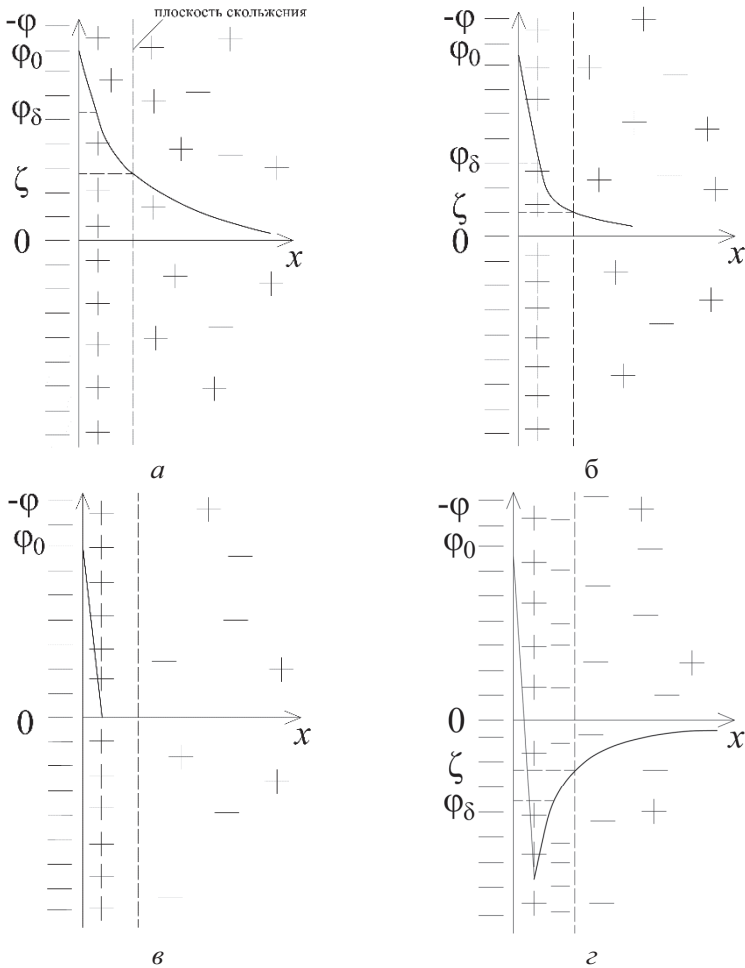


Рис. 3.3. Влияние концентрации добавляемого электролита на строение ДЭС при специфической адсорбции ионов: *а* – исходное состояние; *б* – после введения части электролита; *в* – изоэлектрическое состояние; *г* – состояние перезарядки поверхности.

В целом этот эффект известен под названием *релаксационного эффекта*. Кроме этого эффекта, замедление частиц при электрофорезе может быть вызвано *электрофоретическим торможением*, которое обусловлено сопротивлением их движению обратным потоком протоионов, увлекающим за собой и жидкость. Этот эффект проявляет себя также при $\lambda \geq r$.

Для учета вышеназванных эффектов в уравнение (3.6) вводится поправочный коэффициент k :

$$\zeta = k \frac{\eta u_0}{\varepsilon \varepsilon_0 E}, \quad (3.8)$$

величина которого меняется от $k = 1$ при $\lambda \ll r$ до $k = 3/2$ при $\lambda \geq r$.

Таким образом, если не учитывать влияние рассмотренных эффектов, когда это необходимо, то расчет по уравнению (3.6) приведет к заниженным (по абсолютной величине) значениям электрокинетического потенциала.

Дополнительные осложнения при расчете ζ -потенциала по данным электрофореза возникают тогда, когда частицы дисперсной фазы имеют ярко выраженное анизометричное строение (например, имеют стержнеобразную форму).

Если электроосмос проводится при $\lambda \geq r_n$, то в этом случае в уравнение (3.7) вводится поправка на *поверхностную проводимость*. Необходимость такой поправки обусловлена тем, что при $\lambda \geq r_n$ удельная электропроводность κ_v дисперсионной среды не соответствует электропроводности раствора внутри поры (капилляра) κ_s , поскольку концентрация ионов в двойном электрическом слое выше, а при $\lambda \geq r_n$ ДЭС занимает практически весь объем порового пространства. Для учета поверхностной проводимости вместо κ_v в уравнении (3.7) используется сумма электропроводностей $\kappa_v + \kappa_s$.

Работа 13. Определение электрокинетического потенциала частиц методом макроэлектрофореза

Цель работы:

определение величины и знака электрокинетического потенциала частиц золя методом макроэлектрофореза, исследование влияния концентрации индифферентного электролита на ζ -потенциал.

Метод макроэлектрофореза позволяет определять значения ζ -потенциалов частиц в ультрамикрорегетерогенных системах, т.е. в лиозолях.

Для определения электрокинетического потенциала экспериментально измеряют скорость перемещения заряженных частиц дисперсной фазы в электрическом поле. При макроэлектрофорезе (или просто электрофорезе) определяют скорость перемещения границы раздела «золь – контактная жидкость», в качестве которой используется либо дисперсионная среда золь, либо раствор электролита, электропроводность которого равна электропроводности золя.

Определив сдвиг a границы раздела «золь – контактная жидкость» за время τ , рассчитывают электрофоретическую подвижность $U_{\text{эф}}$:

$$u_{\text{эф}} = \frac{a}{\tau E} = \frac{aL}{\tau U}, \quad (3.9)$$

где E – напряженность электрического поля; L – расстояние между электродами; U – приложенная разность потенциалов.

Для расчета значения ζ -потенциала используют уравнение (3.6).

Электрофорез проводят в U-образной градуированной стеклянной трубке 1 (рис. 3.4). Трубка 1 соединена резиновым шлангом 7 с воронкой 5, в которую наливают исследуемый золь. Разность потенциалов подается к электродам 3.

Для исследования зависимости ζ -потенциала частиц золя от природы и концентрации вводимого электролита на одном стенде установлены четыре ячейки с U-образными трубками, которые параллельно подключаются к сети постоянного тока.

Порядок подготовки стенда к измерениям. Открывают стеклянные краны 2 на U-образной трубке 1 и закрывают зажим 6. Исследуемый золь (50 мл) заливают в воронку 5. Открывают зажим 6, в результате чего U-образная трубка 1 заполняется золем таким образом, чтобы его уровень был на 15–20 мм выше кранов. Закрывают зажим 6. Затем отвинчивают крепежную гайку 4 и снимают ячейку со стенда. Ячейку устанавливают вертикально и путем передавливания шланга 7 удаляют пузырьки воздуха, которые могли попасть в ячейку вместе с золем. После удаления пузырьков воздуха стеклянные краны 2 перекрывают, а избыток золя переливают в коническую колбу, а из нее в воронку 5. Оба колена U-образной трубки 1 ополаскивают контактной жидкостью, после чего ячейку снова закрепляют на стенде.

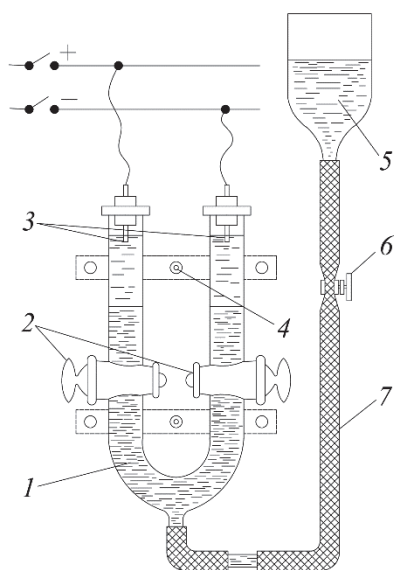


Рис. 3.4. Схема прибора для проведения электрофореза: 1 – U-образная трубка; 2 – краны; 3 – электроды; 4 – гайка крепления; 5 – воронка; 6 – зажим; 7 – резиновый шланг.

раздела на отсчетной шкале для каждого колена трубки 1. Таким образом, подготавливают все четыре электрофоретические ячейки на стенде. Стенд подключают к источнику постоянного тока. Измеряют изменения положений границ раздела «золь – контактная жидкость» в течение 40 мин через каждые 10 мин. Для расчета ζ -потенциала используют значения электрофоретического сдвига a в том колене трубки, где происходит опускание границы раздела. В этом случае частицы дисперсной фазы золя перемещаются в собственной дисперсионной среде и удаляются от электрода. В другом колене трубки частицы переходят из равновесной дисперсионной среды в контактную жидкость и приближаются к электроду, в области которого возможны изменения ионной силы и pH среды.

В каждое колено трубки 1 наливают одинаковое количество контактной жидкости (примерно до 3/5 высоты колен трубки над кранами). Медленно и одновременно открывают стеклянные краны 2, в результате чего формируется четкая граница между золем и контактной жидкостью. Устанавливают электроды 5, затем медленно открывают зажим 6, в результате чего уровень жидкости в коленах трубки 1 начинает подниматься. Уровень поднимают до тех пор, пока граница раздела между золем и контактной жидкостью не установится примерно на середине отсчетной шкалы, а контактная жидкость не будет полностью покрывать электроды. Далее записывают положение границ

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Вариант 1. Исследование влияния концентрации индифферентного электролита на ζ -потенциал частиц полистирольного латекса

В качестве исследуемой дисперсной системы в настоящей работе используется синтетический латекс. Синтетические латексы представляют собой гидрозоли, элементами дисперсной фазы которых являются высокодисперсные частицы полимера (например, полистирола). Для обеспечения агрегативной устойчивости в латексы, как правило, вводят поверхностно-активные вещества, молекулы которых адсорбируются на поверхности частиц латекса. В том случае, если латексы стабилизированы ионогенными ПАВ, например додецилсульфатом натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, адсорбция поверхностно-активных ионов приводит к образованию двойного электрического слоя на поверхности частиц латекса.

Для проведения работы необходимы:

- Стенд с четырьмя электрофоретическими ячейками.
- Вольтметр.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Бюретки емкостью 50 мл для воды и латекса.
- Градуированная пипетка емкостью 5 мл для раствора электролита.
- Синтетический латекс, например полистирольный.
- 0,5 М раствор NaCl.
- Дистиллированная вода.

На основе исходного 2%-ного латекса в соответствии с табл. 3.1 готовят четыре образца с различным содержанием индифферентного электролита NaCl.

Контактные жидкости готовят отдельно для каждого образца в соответствии с табл. 3.1, только латекс в этом случае заменяют дистиллированной водой.

Таблица 3.1. *Составы образцов латекса*

| Компоненты | Образцы | | | |
|------------------------|---------|----|----|----|
| | | | | |
| Исходный латекс, мл | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 0,5 М раствор NaCl, мл | – | 1 | 2 | 4 |
| Вода, мл | 10 | 9 | 8 | 6 |

Приготовленными латексами заполняют электрофоретические ячейки на стенде и проводят электрофорез, как описано выше, в течение 40 мин. Экспериментальные данные записывают в таблицу (табл. 3.2). Для каждого образца строят зависимость величины электрофоре-

тического сдвига a от времени проведения эксперимента. Для расчета ζ -потенциала используют максимальное значение a в области линейности этой зависимости.

В ходе «измерений» электрофоретического сдвига определяют, к какому из электродов (к аноду или к катоду) перемещаются частицы, и тем самым определяют знак заряда и ζ -потенциала частиц латекса.

Таблица 3.2. *Экспериментальные данные электрофоретических измерений*

| Вре- мя, мин | Положение границы раздела «золь - контактная жидкость», мм | | | | | | | | Электрофо- ретический сдвиг a , м | | | |
|--------------------|---------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------------------|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | катод | анод + | катод | анод + | катод | анод + | катод | анод + | | | | |
| 0 | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | |

Для расчета напряженности электрического поля E при помощи вольтметра измеряют разность потенциалов U .

Таблица 3.3. *Зависимость ζ -потенциала частиц латекса от концентрации электролита*

| № образца латекса | Концентрация электролита, моль/л | Электрофоретическая подвижность, м ² /с·В | ζ -потенциал, В |
|-------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |

По уравнениям (3.9) и (3.6) рассчитывают значения электрофоретической подвижности $u_{эф}$ и ζ -потенциалов частиц дисперсной фазы для каждого образца латекса. Полученные результаты заносят в таблицу (табл. 3.3).

Строят график зависимости ζ -потенциала частиц от концентрации электролита в латексе. Объясняют полученные данные.

Вариант 2. Определение величины и знака ζ -потенциала частиц золя гидроксида железа

При синтезе золя методом гидролиза хлорида железа (III) в кипящей воде на поверхности частиц избирательно адсорбируются ионы Fe^{+3} и $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ (потенциалобразующие ионы), которые содержатся в полученном слабокислом растворе в значительном избытке по сравнению с содержанием ионов OH^- . В результате образуется устойчивый золь, частицы которого заряжены положительно. В том случае, когда в растворе имеется избыток гидроксида, например KOH , поверхность частиц гидрозоля железа соответственно заряжается отрицательно. В зависимости от знака поверхностного заряда частицы золя гидроксида железа в электрическом поле могут перемещаться либо к аноду, либо к катоду.

Для проведения работы необходимы:

- Стенд с четырьмя электрофоретическими ячейками.
- Вольтметр.
- Конические колбы емкостью 250 мл.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Градуированные пипетки емкостью 1 и 5 мл.
- Мерный цилиндр емкостью 50 мл.
- Колонка с ионообменной смолой – анионитом в OH^- -форме.
- 0,2 М раствор HCl .
- 0,2 М раствор KOH .
- 2%-ный (мас.) раствор FeCl_3 .
- 0,01 М раствор Na_2SO_4 .
- 0,002 М раствор CaCl_2 .
- Дистиллированная вода.

Предварительно синтезируют золь гидроксида железа методом гидролиза FeCl_3 . Для этого к 170 мл дистиллированной воды, нагретой до кипения, медленно приливают 30 мл 2%-ного раствора FeCl_3 . Золь повторно доводят до кипения, а затем охлаждают до комнатной температуры. Для удаления образовавшейся соляной кислоты золь пропускают через колонку, заполненную слабоосновной ионообменной смолой в OH^- -форме.

В колбы 1–4, соответствующие номерам электрофоретических трубок, наливают из мерного цилиндра по 50 мл очищенного золя и следующее количество электролита:

| | |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Колба 1 | 1 мл 0,2 М раствора HCl |
| Колба 2 | 1 мл 0,2 М раствора HCl + 1 мл 0,01 М раствора Na_2SO_4 |
| Колба 3 | 0,4 мл 0,2 М раствора KOH |

Колба 4 0,4 мл 0,2 М раствора КОН + 1 мл 0,002 М раствора CaCl_2

В других четырех колбах (5–8) аналогично готовят контактные жидкости, добавляя те же количества электролита к 50 мл воды вместо золя.

Приготовленными зольями заполняют электрофоретические ячейки на стенде и проводят электрофорез, как описано в варианте 1 работы, в течение 40 мин. Экспериментальные данные записывают в табл. 3.2.

Определяют знак заряда частиц дисперсной фазы для каждого золя, а также рассчитывают значения электрофоретической подвижности $u_{эф}$ и ζ -потенциалов (по уравнениям (3.9) и (3.6) соответственно). Полученные данные заносят в таблицу (табл. 3.4). Объясняют полученные результаты.

Таблица 3.4. *Зависимость ζ -потенциала частиц золя от концентрации электролита*

| № образца золя | Электрофоретическая подвижность, $\text{м}^2/\text{с}\cdot\text{В}$ | ζ -потенциал, В |
|----------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 2 | | |
| 3 | | |
| 4 | | |

Работа 14. Определение электрокинетического потенциала частиц методом электроосмоса

Цель работы: определение ζ -потенциала по скорости электроосмотического переноса жидкости через капиллярную систему, экспериментальное определение зависимости ζ -потенциала от концентрации электролита.

Электроосмотический метод определения ζ -потенциала используется преимущественно тогда, когда исследуемая система представляет собой пористое тело (мембрана, диафрагма) или является микрогетерогенной (порошки, суспензии). В случае микрогетерогенных систем для проведения электроосмоса из исследуемых частиц формируют мембрану, поры которой заполняют дисперсионной средой (раствором электролита).

С помощью электроосмоса можно определить знак заряда поверхности частиц дисперсной фазы (мембраны) и их электрокинетический потенциал.

Если радиусы пор мембраны значительно больше толщины диффузного слоя, электрокинетический потенциал может быть рассчитан по уравнению Гельмгольца – Смолуховского (3.7). При радиусах капилляров пористой диафрагмы, сопоставимых с толщиной диффузного слоя, при расчете значения ζ -потенциала в уравнение (3.7) вводится поправка на поверхностную проводимость:

$$\zeta = \frac{\eta \nu (\kappa_v + \kappa_s)}{\varepsilon \varepsilon_0 I}, \quad (3.10)$$

где κ_v – удельная электропроводность в объеме раствора (за пределами двойного электрического слоя); κ_s – поверхностная проводимость в порах, обусловленная повышенной концентрацией ионов в двойном

Поправка на поверхностную проводимость может быть найдена путем измерения электрического сопротивления диафрагмы, заполненной исследуемой дисперсионной средой (R_x) и стандартным концентрированным раствором электролита, например 0,1 М КСl ($R_{\text{КСl}}$) с удельной электропроводностью $\kappa_{\text{КСl}}$. В этом случае поправка может быть рассчитана по уравнению

$$\kappa_v + \kappa_s = \frac{R_{\text{КСl}} \kappa_{\text{КСl}}}{R_x}. \quad (3.11)$$

Определение электрокинетического потенциала методом электроосмоса проводят при помощи установки, состоящей из источника постоянного тока, электроосмотической ячейки, миллиамперметра и переключателя полярности тока. Используемая в работе электроосмотическая ячейка (рис. 3.5) состоит из разъемного корпуса 1, две половины которого соединяются между собой при помощи накидной гайки 4. Подвод электрического тока осуществляется через неполяризующиеся электроды 8 и агаровые электродные мостики 9, содержащие электролит (КСl). В верхней части ячейки имеются штуцеры 2, в которых устанавливаются градуированные капилляры 3.

При определении ζ -потенциала частиц в суспензиях пористая мембрана формируется следующим образом. Центрифугированием или отстаиванием дисперсную фазу отделяют от дисперсионной среды. Втулку 6 устанавливают на сухую гипсовую пластину и заполняют ее влажным осадком. По мере впитывания жидкости в гипс осадок во втулке уплотняют шпателем. Мембрана должна быть плотной, без раковин. Втулку с мембраной закрывают с обеих сторон прокладками из фильтровальной бумаги 7 и устанавливают в одной из половин ячейки. При

использовании жестких керамических мембран они устанавливаются в ячейке вместо втулки 6. Затем обе части корпуса ячейки плотно соединяют при помощи накидной гайки 4.

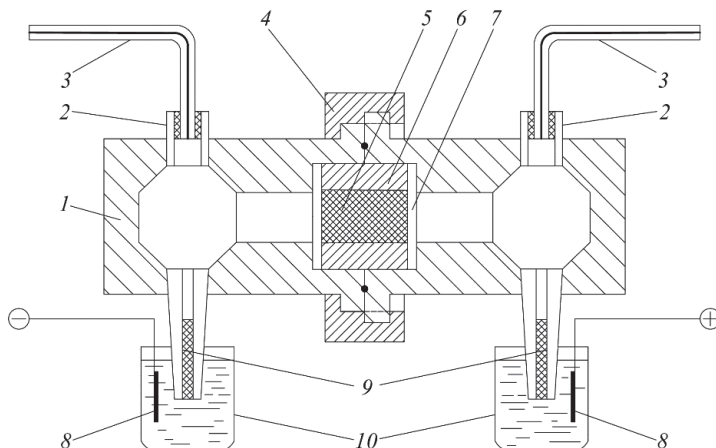


Рис. 3.5. Схема прибора для проведения электроосмоса: 1 – корпус; 2 – штучеры; 3 – капилляры; 4 – накидная гайка; 5 – мембрана; 6 – втулка; 7 – прокладки из фильтровальной бумаги; 8 – электроды, подсоединяемые к источнику постоянного тока; 9 – агаровые электродные мостики; 10 – стаканы с раствором сульфата меди.

Собранную ячейку устанавливают в держателях установки таким образом, чтобы электроды 8 были опущены в стаканы 10 с раствором CuSO_4 . При помощи пипетки через верхние штучеры 2 обе половины ячейки полностью заполняют раствором электролита, равновесным с использованным осадком (в ячейке не должно быть воздушных пузырей).

Далее устанавливают градуированные капилляры и проверяют герметичность ячейки. Если положение менисков жидкости в капиллярах не изменяется в течение 3–5 мин, это свидетельствует о том, что прибор герметичен. Прибор подключают к источнику постоянного тока, включают тумблер «сеть» и по секундомеру измеряют время прохождения мениска жидкости между заданным числом делений отсчетного капилляра. По направлению движения жидкости через мембрану к тому или иному электроду определяют знак заряда частиц. Кроме того, по миллиамперметру фиксируют значение силы тока. Затем тумблер «сеть» выключают, изменяют полярность электродов переключателем полярности и проводят повторное измерение.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Установка для определения электрокинетического потенциала.
- Кондуктометр.
- Секундомер.
- Шпатель.
- Гипсовая пластина.
- Градуированные пипетки емкостью 10 мл.
- Мерные колбы емкостью 50 мл.
- Стаканы емкостью 100 мл.
- Порошок Al_2O_3 (размеры частиц 10–100 мкм) или керамические мембраны на основе Al_2O_3 .
- 0,015 *М* раствор хлорида алюминия.

Из исходного 0,015 *М* раствора хлорида алюминия в мерных колбах емкостью 50 мл готовят 6 растворов следующих концентраций: 0,3; 0,8; 1,2; 1,5; 2 и 3 ммоль/л. Навески порошка Al_2O_3 (по 10 г) или керамические мембраны вносят в стаканы, приливают приготовленные растворы, перемешивают и выдерживают 30 мин для достижения адсорбционного равновесия. Затем осадки отделяют от растворов декантацией или фильтрованием. При работе с жесткими мембранами извлекают их из растворов пинцетом.

Определяют удельную электропроводность каждого фильтрата (методика измерения приведена в работе 19).

Из выделенных осадков Al_2O_3 поочередно готовят мембраны. Мембрану устанавливают в электроосмотическую ячейку. Заполняют ячейку равновесным раствором AlCl_3 (фильтрат) и измеряют время τ переноса жидкости в капилляре, как это описано выше. Для каждой системы выполняют 6–8 измерений и находят среднее время прохождения мениска между отсчетными делениями капилляра τ_{cp} . После этого ячейку разбирают и промывают дистиллированной водой. Таким образом проводят измерения для всех приготовленных мембран.

Рассчитывают объемную скорость электроосмотического переноса дисперсионной среды:

$$v = V/\tau_{cp}, \quad (3.12)$$

где V – объем капилляра, соответствующий измеряемому числу делений.

Используя найденные значения v , по уравнению (3.7) рассчитывают электрокинетический потенциал для исследуемых систем (при данных концентрациях электролита поправкой на поверхностную проводимость можно пренебречь). Экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 3.5.

Таблица 3.5. *Экспериментальные и расчетные результаты электроосмотических измерений*

| Концентрация электролита, моль/л | Удельная электропроводность κ , См \cdot м $^{-1}$ | Сила тока I , А | Время τ , с | Объемная скорость v , м 3 /с | ζ -потенциал, В |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| | | | | | |

По полученным данным строят график зависимости ζ -потенциала (с учетом его знака) от концентрации электролита и объясняют ее.

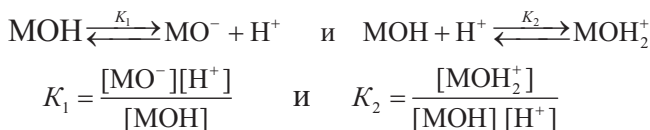
Работа 15. Определение изоэлектрической точки золя гидроксидов железа методом электрофореза

Цель работы: определение изоэлектрической точки золя гидроксида железа методом электрофореза; исследование влияния высокомолекулярных соединений на изоэлектрическую точку.

Частицы дисперсной фазы, находящиеся в жидкой дисперсионной среде, в зависимости от состава раствора могут иметь на своей поверхности положительный или отрицательный электрический заряд.

При определенном составе раствора может быть достигнуто изоэлектрическое состояние, при котором суммарный заряд на поверхности и электрокинетический потенциал равны нулю.

В дисперсных системах, где потенциалобразующими ионами являются ионы H^+ и OH^- , изоэлектрическому состоянию соответствует определенное значение pH среды, которое называется изоэлектрической точкой. Изоэлектрическая точка $pH_{изт}$ зависит от кислотно-основных свойств вещества дисперсной фазы. Для большинства гидроксидов оксидов (гидроксидов) (кремния, титана, железа, алюминия и др.) $pH_{изт}$ определяется соотношением констант равновесия реакций диссоциации и присоединения протона H^+ :



где MOH – группа поверхностного слоя оксида (гидроксида), например $\equiv SiOH$; K_1 и K_2 – константы равновесия.

Поверхность дисперсной фазы электронейтральна, если $[\text{MO}^-] = [\text{MOH}_2^+]$. Из приведенных уравнений для изоэлектрической точки следует соотношение $\text{pH}_{\text{изт}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 - \text{p}K_2)$. Следовательно, чем

менее кислыми свойствами обладает вещество и соответственно поверхностный слой в каком-либо растворителе, тем больше значение его изоэлектрической точки. Например, для гидрозоля диоксида кремния $\text{pH}_{\text{изт}} \approx 2$, а для золя оксида (гидроксида) алюминия $\sim(8,0-9,5)$, в зависимости от состава и типа кристаллической решетки.

Частицы гидрозоля диоксида кремния, имеющие положительный заряд при $\text{pH} < 2$, перемещаются в процессе электрофореза к катоду, а при $\text{pH} > 2$ – к аноду. Таким образом, изоэлектрическая точка может быть найдена по экспериментальной зависимости электрофоретической скорости перемещения частиц золя от pH среды. Изоэлектрической точке соответствует то значение pH , при котором электрофоретическая скорость и электрокинетический потенциал равны нулю.

Изоэлектрическая точка золя может быть изменена в результате адсорбции на поверхности частиц полиамфолитов (ПАВ или высокомолекулярных соединений). Поскольку при значениях pH среды, близких к изоэлектрической точке, золи, как правило, становятся неустойчивыми, адсорбционное модифицирование поверхности частиц часто применяют для защиты их от коагуляции. При такой стабилизации поверхность частиц приобретает свойства адсорбата. При этом заряд частиц и изоэлектрическая точка зависят не только от природы стабилизатора, но и от концентрации электролитов.

При использовании белков в качестве модификаторов поверхности частицы золя в кислой среде вследствие диссоциации основных групп белка (диссоциация кислотных групп подавлена) приобретают положительный заряд. В щелочной среде, когда диссоциируют преимущественно карбоксильные группы белка, частицы золя заряжены отрицательно. При значениях pH , отвечающих изоэлектрической точке белка, электрофоретическая подвижность золя равна нулю.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Стенд с четырьмя электрофоретическими трубками.
- pH -метр.
- Колонка с анионитом.
- Конические колбы емкостью 100 и 500 мл.

- Мерный цилиндр емкостью 50 мл.
- Пипетки емкостью 1 и 5 мл.
- 2%-ный (мас.) раствор FeCl_3 .
- 0,02 и 0,2 M растворы NaOH .
- 0,02 M раствор HCl .
- 0,05%-ный (мас.) раствор желатины.

Синтезируют и очищают 400 мл золя гидроксида железа (см. описание работы 15(2)).

В колбы 1–4, соответствующие номерам электрофоретических трубок, емкостью 100 мл наливают из мерного цилиндра по 50 мл очищенного золя и при перемешивании добавляют раствор гидроксида натрия:

| | |
|---------|-----------------------------------------------------|
| Колба 1 | 50 мл золя |
| Колба 2 | 50 мл золя + 0,4 мл 0,02 M раствора NaOH |
| Колба 3 | 50 мл золя + 3,5 мл 0,02 M раствора NaOH |
| Колба 4 | 50 мл золя + 1 мл 0,2 M раствора NaOH |

С помощью рН-метра измеряют значения рН приготовленных растворов.

В других четырех колбах емкостью 100 мл готовят контактные жидкости, добавляя указанные выше объемы раствора NaOH к 50 мл воды. Приготовленными растворами заполняют электрофоретические трубки (см. порядок выполнения работы 15) и проводят электрофорез в течение 30 мин. Результаты измерений и расчетов записывают в таблицы (см. табл. 3.2 и 3.3 в работе 15). По полученным данным строят график зависимости ζ -потенциала от рН и определяют $\text{pH}_{\text{изт}}$.

Аналогичным образом определяют изоэлектрическую точку золя в присутствии желатины. Для приготовления исследуемых образцов в 50 мл золя вначале вводят раствор желатины, смесь тщательно перемешивают и затем добавляют растворы NaOH или HCl :

| | |
|---------|-------------------------------------------------------------------|
| Колба 1 | 50 мл золя + 3 мл раствора желатины + 5 мл 0,02 M HCl |
| Колба 2 | 50 мл золя + 3 мл раствора желатины + 1 мл 0,02 M HCl |
| Колба 3 | 50 мл золя + 3 мл раствора желатины |
| Колба 4 | 50 мл золя + 3 мл раствора желатины + 1 мл 0,02 M NaOH |

Перед заполнением электрофоретические трубки тщательно промывают водой.

Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицы (см. табл. 3.2 и 3.3 в работе 15), строят график $\zeta = f(\text{pH})$ и определяют $\text{pH}_{\text{изт}}$.

Сопоставляют и объясняют результаты проведенных опытов.

Работа 16. Перезарядка поверхности частиц при адсорбции ПАВ

Цель работы: исследование влияния концентрации катионного ПАВ на величину и знак электрокинетического потенциала частиц оксидов в воде.

В отличие от адсорбции из газовой фазы, при молекулярной адсорбции из растворов поверхность адсорбента (поверхностный слой) всегда занята – либо молекулами растворителя (в отсутствие адсорбата), либо молекулами адсорбата и растворителя (в присутствии адсорбата). Это означает, что рост адсорбции растворенного вещества (адсорбата) должен сопровождаться вытеснением молекул растворителя из поверхностного слоя молекулами адсорбата, то есть адсорбция имеет обменный (конкурентный) характер. Аналогичный обменный характер адсорбция имеет и тогда, когда ионы из раствора заменяют ионы двойного электрического слоя (ионообменная адсорбция). В общем случае механизм адсорбции определяется природой адсорбента, адсорбата и растворителя. Разнообразие веществ, которые могут адсорбироваться из растворов (низко- и высокомолекулярные соединения, ПАВ, ионы различной природы), открывает широкие возможности для адсорбционно-го модифицирования поверхности частиц дисперсной фазы, а следовательно, и регулирования свойств дисперсных систем.

Для адсорбционного модифицирования поверхности частиц часто используют ионогенные ПАВ. Адсорбция ионогенных ПАВ, в отличие от адсорбции неионогенных ПАВ, может быть, как физической, так и химической. Механизм адсорбции поверхностно-активных ионов зависит от их знака заряда и от наличия или отсутствия двойного электрического слоя на модифицируемой поверхности.

Адсорбция ионогенных ПАВ из водных растворов на неполярных адсорбентах. Поскольку взаимодействия на границе раздела фаз «неполярный адсорбент – вода» достаточно слабы, поверхность оказывается либо слабозаряженной, либо поверхностный электрический заряд полностью отсутствует. В этом случае адсорбция ионогенных ПАВ является преимущественно физической, а ионы ПАВ в поверхностном слое ориентированы в соответствии с правилом уравнивания полярно-

стей Ребиндера¹ (рис. 3.6). При этом изотермы имеют вид, аналогичный изотермам ленгмюровского типа (рис. 3.7, а). Плато на изотерме адсорбции возникает при концентрациях ПАВ, соответствующих критической концентрации мицеллообразования (ККМ), то есть при $c_{\text{ПАВ}} \geq \text{ККМ}$.

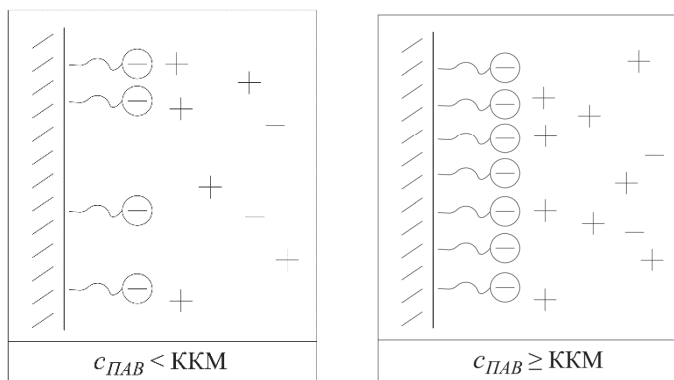


Рис. 3.6. Схема формирования адсорбционных слоев ионогенного ПАВ из воды на неполярных адсорбентах

В результате формирования адсорбционного слоя происходит изменение характера поверхности частиц – от гидрофобной к гидрофильной (рис. 3.7, в). Кроме того, поскольку адсорбционный слой состоит из ионов ПАВ, на границе раздела фаз формируется двойной электрический слой. При этом ионы ПАВ играют роль потенциалоопределяющих ионов, и именно они определяют знак заряда поверхности.

По мере увеличения адсорбции ионов ПАВ поверхностный и электрокинетический потенциалы частиц возрастают и достигают своего максимального (по абсолютной величине) значения при $c_{\text{ПАВ}} \approx \text{ККМ}$. При дальнейшем повышении концентрации ПАВ потенциал поверхности частиц остается практически постоянным, а электрокинетический потенциал может несколько уменьшаться из-за увеличения ионной силы раствора (рис. 3.7, б).

¹ В соответствии с этим правилом поверхностно-активным является компонент, способный скомпенсировать скачок полярностей, существующий на границе раздела двух разнородных фаз, состоящих из взаимно ограниченно растворимых (или практически нерастворимых) веществ.

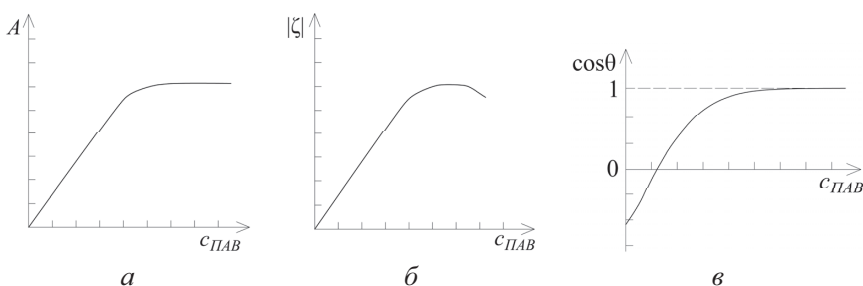


Рис. 3.7. Изотерма адсорбции ионогенного ПАВ на поверхности неполярного адсорбента (а), концентрационные зависимости ζ -потенциала (б) и косинуса угла смачивания θ (в)

Адсорбция ионогенных ПАВ из водных растворов на полярных адсорбентах при разноименных зарядах поверхности и поверхностно-активных ионов. При контакте полярных тел с водными растворами на межфазной границе, как правило, образуется двойной электрический слой. Основной причиной формирования ДЭС в таких системах является преимущественная адсорбция ионов одного знака заряда (например, ионов металлов на поверхности оксидов) или диссоциация поверхностных функциональных групп (например, групп $\equiv\text{SiOH}$ на поверхности диоксида кремния). Если знак заряда поверхностно-активного иона противоположен знаку заряда потенциалопределяющих ионов, то в этом случае адсорбция ионов ПАВ, как правило, является ионообменной, то есть химической. При этом поверхностно-активные ионы заменяют противоions двойного электрического слоя. Если адсорбция поверхностно-активных ионов носит специфический характер, то они входят в состав слоя Гельмгольца (вплоть до образования нерастворимого соединения с потенциалопределяющими ионами). Изотермы адсорбции в этом случае обычно имеют вид, показанный на рис. 3.8, а.

При концентрациях ПАВ меньше ККМ на межфазной поверхности (частиц) происходит постепенное формирование первого адсорбционного слоя (рис. 3.9, при $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$). При этом из-за химического характера адсорбции углеводородные радикалы поверхностно-активных ионов ориентированы к раствору (дисперсионной среде), что ведет к гидрофобизации поверхности. Кроме того, адсорбция поверхностно-активных ионов приводит к постепенной компенсации поверхностного заряда частиц, в результате чего электрокинетический потенциал (по абсолютной величине) постепенно уменьшается (рис. 3.8, б).

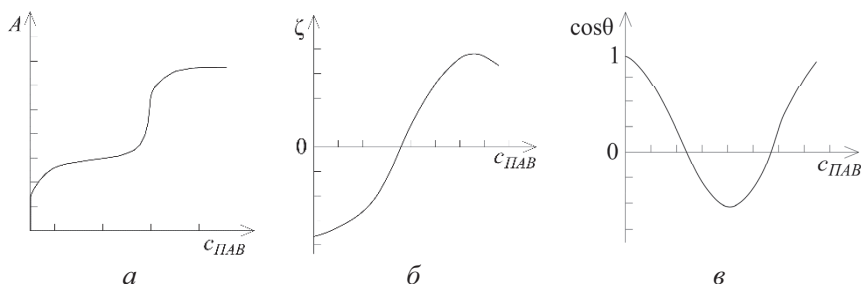


Рис. 3.8. Изотерма адсорбции катионного ПАВ на отрицательно заряженной поверхности адсорбента (*а*), концентрационные зависимости ζ -потенциала (*б*) и косинуса угла смачивания θ (*в*)

При концентрации $c_{\text{ПАВ}} \approx \text{ККМ}$ происходит формирование насыщенного мономолекулярного слоя, при этом электрокинетический потенциал частиц становится равным нулю (рис. 3.8, *б*), а сама поверхность становится гидрофобной (рис. 3.8, *в*).

При концентрациях ионогенных ПАВ, превышающих ККМ, как правило, происходит формирование бимолекулярного адсорбционного слоя (рис. 3.9, при $c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$), в котором углеводородные радикалы поверхностно-активных ионов первого и второго слоев связаны за счет действия дисперсионных сил. Возникновение бимолекулярного адсорбционного слоя приводит к гидрофилизации поверхности частиц (рис. 3.8, *в*), а знак электрокинетического потенциала при этом изменяется на противоположный (рис. 3.8, *б*), то есть происходит перезарядка. Таким образом, подбирая ионогенные ПАВ и их концентрацию можно изменять лиофильность поверхности частиц и знак их электрокинетического потенциала.

Адсорбция ионогенных ПАВ из водных растворов на полярных адсорбентах при одноименных зарядах поверхности и поверхностно-активных ионов. В этом случае электростатическое отталкивание между одноименно заряженными центрами на поверхности частиц и поверхностно-активными ионами приводит к их вытеснению в объем дисперсионной среды. При этом абсолютная адсорбция ионогенных ПАВ оказывается незначительной, а избыточная гиббсовская адсорбция — отрицательной.

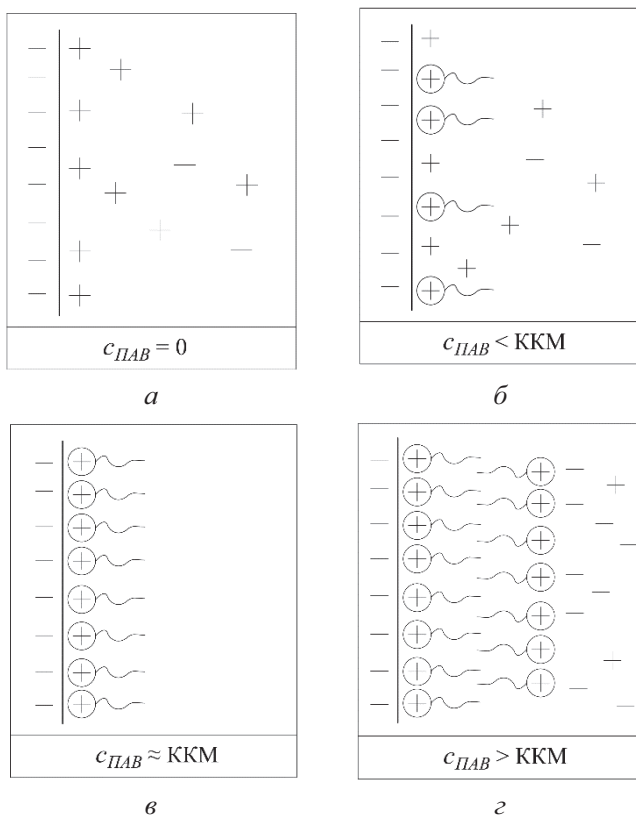


Рис. 3.9. Схема формирования адсорбционных слоев ионогенных ПАВ из воды на полярных адсорбентах

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Стенд с четырьмя электрофоретическими ячейками.
- Источник постоянного тока.
- Вольтметр.
- Ультразвуковой лабораторный диспергатор.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Пипетка с делениями на 10 мл.
- Мерный цилиндр на 25 мл.
- Золь бентонитовой глины.
- Раствор катионного ПАВ с концентрацией 10 г/л.
- Раствор триполифосфата натрия с концентрацией 10 г/л.
- Дистиллированная вода.

В качестве объекта исследования используется золь бентонитовой глины (алюмосиликат), получаемый по следующей методике: 0,5–1,0 г порошка бентонитовой глины помещают в стакан с 500 мл дистиллированной воды, перемешивают и в течение 3 мин обрабатывают ультразвуком. Полученную дисперсию выдерживают 10–30 мин для осаждения грубодисперсных частиц (отмучивание), а затем отделяют полученный золь от осадка. Подобным образом на основе высокодисперсных порошков могут быть приготовлены гидрозолы и других оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 и т.д.). В качестве катионного ПАВ может быть использован, например, Катамин АБ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид) и другие подобные ПАВ. На основе исходного золя бентонитовой глины готовят золи с различной концентрацией ПАВ в соответствии с табл. 3.6.

Таблица 3.6. *Составы золь бентонитовой глины*

| Компоненты | Золи бентонитовой глины | | | |
|------------------------------------------|-------------------------|----|----|----|
| | | | | |
| Исходный золь, мл | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Раствор триполифосфата натрия 10 г/л, мл | 5 | – | – | – |
| Раствор ПАВ (Катамин АБ) 10 г/л, мл | – | 5 | 10 | 15 |
| Вода, мл | 20 | 20 | 15 | 10 |

Электрокинетический потенциал частиц бентонитовой глины определяется методом макроэлектрофореза по стандартной методике (см. работу 15). Контактные жидкости готовятся отдельно для каждого золя в соответствии с табл. 3.6, только золь в этом случае заменяют дистиллированной водой.

Полученные экспериментальные данные заносят в таблицу (см. табл. 3.2 в работе 15), а найденные значения ζ -потенциалов частиц дисперсной фазы для каждого золя записывают в другую таблицу (см. табл. 3.7). Строят график зависимости ζ -потенциала от концентрации катионного ПАВ и объясняют полученные результаты.

Таблица 3.7. *Зависимость ζ -потенциала частиц от концентрации катионного ПАВ*

| № образца золя | Концентрация катионного ПАВ, г/л | ζ -потенциал, В |
|----------------|----------------------------------|-----------------------|
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| 4 | | |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

2. Дайте характеристику строения двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз. Как изменяется потенциал с увеличением расстояния от поверхности?

3. Расскажите об основных положениях теории Штерна строения двойного электрического слоя. Проиллюстрируйте схематически строение двойного электрического слоя.

4. Что понимают под толщиной диффузной части двойного электрического слоя? Чем определяется толщина плотной и диффузной частей двойного электрического слоя?

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

6. Что называют электрокинетическим потенциалом? Какие факторы влияют на ζ -потенциал? Как будет изменяться ζ -потенциал отрицательно заряженных частиц при введении в золь нитратов калия, бария и лантана?

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

8. Какое явление называют перезарядкой? Какие изменения в структуре ДЭС происходят в результате перезарядки?

9. Что представляют собой релаксационный эффект, электрофоретическое торможение и поверхностная проводимость? В каких случаях их необходимо учитывать при расчете ζ -потенциала?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Рассчитайте толщину диффузной части ДЭС λ на поверхности частиц сульфата бария, находящихся в водном растворе NaCl концентрацией 25 мг/л. Относительная диэлектрическая проницаемость раствора при 288 К равна 82,2.

Решение. Толщина диффузного ионного слоя рассчитывается по уравнению (2.2):

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

где ϵ_0 – электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль); I – ионная сила раствора ($I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$); c – концентрация электролита (моль/м³).

Для электролита NaCl ионная сила равна

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

Выразим концентрацию раствора NaCl в моль/м³:

$$c = \frac{25}{M} = \frac{25}{58,44} = 0,428 \text{ моль/м}^3.$$

Следовательно, $I = 0,428$ моль/м³. Рассчитываем толщину λ :

$$\lambda = \sqrt{\frac{82,2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 288}{2 \cdot 96\,500^2 \cdot 0,428}} = 1,47 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 14,7 \text{ нм}.$$

2. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя TiO₂ по данным электрофореза: напряжение 170 В, расстояние между электродами 0,45 м. При температуре опыта, равной 293 К, вязкость дисперсионной среды составляет 1,0 мПа·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1. Смещение границы «золь – контактная жидкость» к катоду за 25 мин составило 16 мм.

Решение. Взаимосвязь электрофоретической подвижности со скоростью перемещения границы «золь – контактная жидкость» выражается соотношением

$$U_{\text{эф}} = \frac{a}{\tau E} = \frac{aL}{\tau V},$$

где E – напряженность электрического поля; L – расстояние между электродами; V – приложенная разность потенциалов.

Электрокинетический потенциал рассчитывается по формуле (3.6):

$$\zeta = \frac{\eta U_{\text{эф}}}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{\eta a L}{\epsilon \epsilon_0 \tau V} = \frac{10^{-3} \cdot 16 \cdot 10^{-3} \cdot 0,45}{80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 25 \cdot 60 \cdot 170} = 0,039 \text{ В}.$$

3. Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе «пористая стеклянная мембрана – водный раствор» по данным электроосмоса: сила тока $3 \cdot 10^{-3}$ А, за время 60 с переносится 0,63 мл раствора в сторону катода, вязкость дисперсионной среды 1 мПа·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1. Электрическое сопротивление мембраны с дисперсионной средой $R_1 = 4500$ Ом, а сопротивление мембраны, заполненной 0,1М раствором KCl, составляет $R_2 = 52$

Ом. Удельная электропроводность 0,1М раствора KCl равна $\kappa_{KCl} = 1,167 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение. Электрокинетический потенциал рассчитывается по формуле (3.7):

$$\zeta = \frac{\eta \nu \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 I}.$$

Объемная скорость переноса среды ν при электроосмосе составит

$$\nu = \frac{6,3 \cdot 10^{-7}}{60} = 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Удельная электропроводность раствора в порах мембраны складывается из объемной электропроводности κ_v и поверхностной проводимости κ_s , т. е. $\kappa = \kappa_v + \kappa_s$. Электрическое сопротивление мембраны с дисперсионной средой равно

$$R_1 = \frac{k}{\kappa_v + \kappa_s} = \frac{k}{\kappa},$$

где k – постоянная мембраны.

Если пористая мембрана заполнена 0,1М раствором KCl, то поверхностной проводимостью можно пренебречь и сопротивление мембраны будет равно

$$R_2 = \frac{k}{\kappa_v} = \frac{k}{\kappa_{KCl}}.$$

Следовательно,

$$k = R_2 \kappa_{KCl} = R_1 \kappa.$$

Отсюда

$$\kappa = \kappa_{KCl} \frac{R_2}{R_1} = 1,167 \cdot \frac{52}{4500} = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$$

и электрокинетический потенциал равен

$$\zeta = \frac{1,05 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot 1,35 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,066 \text{ В}.$$

4. Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе «керамический фильтр – водный раствор KCl», если при протекании раствора при перепаде давления $\Delta p = 3,1 \cdot 10^4$ Па потенциал течения U составил $1,2 \cdot 10^{-2}$ В. Свойства дисперсионной среды при 298 К: удельная электропроводность $\kappa = 0,141 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ (0,01 М раствор KCl), вязкость $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 78,5$.

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

$$U = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta \Delta p}{\eta \kappa}. \quad (3.13)$$

Откуда

$$\zeta = \frac{U \eta \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,141}{78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,1 \cdot 10^4} = 0,07 \text{ В.}$$

ЗАДАЧИ

Численные значения параметров, необходимые для решения задач, но отсутствующие в их описаниях, можно найти в таблицах приложения, приведенных в конце пособия или в иных справочниках

1. При смешении двух водных растворов образуется золь или суспензия. Объемы растворов равны V_1 и V_2 , а концентрации растворенных веществ c_1 и c_2 , соответственно (см. нижеприведенную таблицу). Используя правило Фаянса – Панета, определите знак заряда образующихся частиц, а также напишите формулу двойного электрического слоя (формулу мицеллы), образующегося на поверхности частиц.

| Варианты | Раствор 1 | | | Раствор 2 | | |
|----------|------------------------------------------------------|-------------|------------|-----------------------------------------------------|----------|------------|
| | Вещество 1 | c_1 | V_1 , мл | Вещество 2 | c_2 | V_2 , мл |
| 1 | AgNO ₃ | 0,01 моль/л | 50 | KBr | 1,2 г/л | 40 |
| 2 | AgNO ₃ | 1,0 г/л | 50 | KI | 1,0 г/л | 50 |
| 3 | AgNO ₃ | 1,5 г/л | 45 | MgCl ₂ ·6H ₂ O | 1,2 г/л | 100 |
| 4 | FeCl ₃ | 1,2 г/л | 20 | Na ₂ HPO ₄ | 0,3 г/л | 30 |
| 5 | ZnCl ₂ | 1,5 г/л | 50 | Na ₂ S | 2,0 г/л | 30 |
| 6 | CrCl ₃ | 0,7 г/л | 30 | (NH ₄) ₂ CO ₃ | 1,5 г/л | 10 |
| 7 | BaCl ₂ | 3,0 г/л | 100 | Na ₂ SO ₄ | 2,0 г/л | 90 |
| 8 | BaCl ₂ | 1,5 г/л | 50 | K ₂ CO ₃ | 1,2 г/л | 50 |
| 9 | Ba(NO ₃) ₂ | 2,2 г/л | 80 | H ₂ SO ₄ | 0,9 г/л | 100 |
| 10 | MnCl ₃ | 2,0 г/л | 20 | Na ₂ S | 1,2 г/л | 30 |
| 11 | Mg(NO ₃) ₂ | 1,5 г/л | 150 | K ₂ SiO ₃ | 2,0 г/л | 80 |
| 12 | Pb(NO ₃) ₂ | 0,8 г/л | 100 | KI | 1 г/л | 70 |
| 13 | Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 50 г/л | 100 | NaF | 40 г/л | 50 |
| 14 | Sr(NO ₃) ₂ | 0,02 моль/л | 180 | Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | 10 г/л | 90 |
| 15 | AgNO ₃ | 1,5 г/л | 200 | Na ₂ S | 1 моль/л | 5 |

| | | | | | | |
|----|-------------------|---------|----|-------------------|---------|----|
| 16 | Na ₂ S | 4,7 г/л | 60 | PbCl ₂ | 3,2 г/л | 40 |
|----|-------------------|---------|----|-------------------|---------|----|

2. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ на поверхности твердой пластинки при 298 К, помещенной в водные растворы с различным содержанием индифферентного электролита (c_1 , c_2 или c_3). Постройте график зависимости ϕ/ϕ_0 от расстояния, которое изменяется от λ до 5λ .

| Варианты | Электролит | $c_1 \cdot 10^5$, моль/л | $c_2 \cdot 10^3$, моль/л | c_3 , моль/л |
|----------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|
| 1 | NaCl | 1,0 | 1,0 | 0,1 |
| 2 | Na ₂ SO ₄ | 5,0 | 5,0 | 0,5 |
| 3 | RbCl | 1,0 | 1,0 | 0,1 |
| 4 | KCl | 0,5 | 0,5 | 0,05 |
| 5 | CaCl ₂ | 7,0 | 7,0 | 0,7 |
| 6 | AlCl ₃ | 1,0 | 1,0 | 0,1 |
| 7 | AgNO ₃ | 10 | 10 | 1,0 |
| 8 | BaCl ₂ | 3,0 | 3,0 | 0,3 |
| 9 | K ₂ SO ₄ | 1,0 | 1,0 | 0,1 |
| 10 | KNO ₃ | 5,0 | 5,0 | 0,05 |
| 11 | Sr(NO ₃) ₂ | 1,0 | 1,0 | 0,1 |
| 12 | FeCl ₃ | 1,0 | 1,0 | 0,1 |
| 13 | NaNO ₃ | 0,5 | 0,5 | 0,005 |
| 14 | CuSO ₄ | 2,0 | 2,0 | 0,2 |
| 15 | K ₂ SO ₃ | 5,0 | 5,0 | 0,5 |
| 16 | Ca(NO ₃) ₂ | 0,2 | 0,2 | 0,002 |

3. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ на поверхности пластинки при 300 К в водном растворе, который содержит смесь двух индифферентных электролитов (концентрации электролитов указаны в нижеследующей таблице). Во сколько раз изменится значение λ , если раствор разбавить деионизированной водой в 4 раза?

| Варианты | Электролит 1 | m_1 , мг/л | Электролит 2 | m_2 , мг/л |
|----------|-------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| 1 | NaCl | 0,1 | Ba(NO ₃) ₂ | 1,0 |
| 2 | KBr | 0,3 | Na ₂ SO ₄ | 0,7 |
| 3 | NaNO ₃ | 0,5 | BaCl ₂ | 0,5 |

| | | | | |
|----|-----------------------------------|-----|-----------------------------------|-----|
| 4 | KCl | 0,7 | Na ₃ PO ₄ | 0,3 |
| 5 | CaCl ₂ | 0,3 | NaCl | 0,1 |
| 6 | KNO ₃ | 0,1 | AlCl ₃ | 1,0 |
| 7 | Na ₂ SO ₄ | 0,3 | FeCl ₃ | 0,7 |
| 8 | Na ₃ PO ₄ | 0,5 | NaNO ₃ | 0,5 |
| 9 | KCl | 0,7 | CuSO ₄ | 0,3 |
| 10 | CaCl ₂ | 1,0 | NaNO ₃ | 0,1 |
| 11 | AlCl ₃ | 0,1 | Ca(NO ₃) ₂ | 1,0 |
| 12 | Na ₂ SO ₄ | 0,3 | AgNO ₃ | 0,7 |
| 13 | Sr(NO ₃) ₂ | 0,5 | NaNO ₃ | 0,5 |
| 14 | K ₃ PO ₄ | 0,7 | NaCl | 0,3 |
| 15 | BaCl ₂ | 1,0 | NaNO ₃ | 0,1 |
| 16 | NaCl | 0,5 | K ₂ SO ₄ | 1,0 |

4. Рассчитайте толщину диффузной части ДЭС λ на поверхности пластинки при 298 К в водном растворе, который содержит смесь двух индифферентных электролитов (концентрации электролитов указаны в нижеследующей таблице). Во сколько раз изменится λ , если раствор разбавить деионизированной водой в 2 раза?

| Варианты | Электролит 1 | m_1 , мг/л | Электролит 2 | m_2 , мг/л |
|----------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| 1 | K ₂ SO ₄ | 0,1 | Ba(NO ₃) ₂ | 1,0 |
| 2 | KNO ₃ | 0,3 | BaCl ₂ | 0,2 |
| 3 | K ₃ PO ₄ | 0,5 | BaI ₂ | 0,3 |
| 4 | Na ₂ SO ₄ | 0,4 | NiNO ₃ | 0,2 |
| 5 | NaNO ₃ | 0,3 | NiSO ₄ | 0,1 |
| 6 | Na ₃ PO ₄ | 0,1 | NiCl ₂ | 1,0 |
| 7 | CuSO ₄ | 0,2 | AgNO ₃ | 0,6 |
| 8 | Cu(NO ₃) ₂ | 0,4 | Na ₂ SO ₄ | 0,4 |
| 9 | CuCl ₂ | 0,6 | K ₂ SO ₄ | 0,2 |
| 10 | NH ₄ NO ₃ | 1,0 | KCl | 0,1 |
| 11 | Na ₂ SO ₄ | 0,1 | NH ₄ NO ₃ | 1,0 |
| 12 | NH ₄ NO ₃ | 0,2 | Na ₃ PO ₄ | 0,6 |
| 13 | Mg(NO ₃) ₂ | 0,4 | KCl | 0,4 |
| 14 | Na ₂ SO ₄ | 0,6 | Mg(NO ₃) ₂ | 0,2 |
| 15 | MgCl ₂ | 1,0 | K ₂ SO ₄ | 0,1 |
| 16 | FeSO ₄ | 0,4 | KCl | 1,0 |

5. Рассчитайте толщину диффузной части ДЭС λ на поверхности частиц дисперсной фазы при 293 К в водных растворах трех разных электролитов (см. нижеприведенную таблицу). Принимая, что относительная диэлектрическая проницаемость растворов линейно изменяется от 87,8 до 69,7 при повышении температуры от 273 до 323 К, рассчитайте и постройте зависимость λ от T для раствора электролита 1.

| Варианты | c , ммоль/л | Электролит 1 | Электролит 2 | Электролит 3 |
|----------|---------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1 | 0,1 | KNO ₃ | BaCl ₂ | Al ₂ (SO ₄) ₃ |
| 2 | 0,3 | KCl | Ba(NO ₃) ₂ | Al(NO ₃) ₃ |
| 3 | 0,5 | KBr | BaI ₂ | AlCl ₃ |
| 4 | 0,7 | KI | BaBr ₂ | Cr ₂ (SO ₄) ₃ |
| 5 | 0,2 | NaNO ₃ | CuBr ₂ | Cr(NO ₃) ₃ |
| 6 | 0,4 | NaCl | Cu(NO ₃) ₂ | CrCl ₃ |
| 7 | 0,6 | NaBr | CuSO ₄ | Fe ₂ (SO ₄) ₃ |
| 8 | 0,8 | NaI | Ni(NO ₃) ₂ | Fe(NO ₃) ₃ |
| 9 | 0,9 | AgNO ₃ | NiSO ₄ | FeCl ₃ |
| 10 | 1,0 | NH ₄ NO ₃ | NiCl ₂ | FeBr ₃ |
| 11 | 1,2 | NH ₄ Cl | NiI ₂ | Al(NO ₃) ₃ |
| 12 | 1,4 | NH ₄ Br | NiSO ₄ | Cr ₂ (SO ₄) ₃ |
| 13 | 1,6 | NH ₄ I | Mg(NO ₃) ₂ | Fe ₂ (SO ₄) ₃ |
| 14 | 1,8 | KNO ₃ | ZnSO ₄ | AlCl ₃ |
| 15 | 2,0 | NaNO ₃ | Zn(NO ₃) ₂ | Cr ₂ (SO ₄) ₃ |
| 16 | 2,5 | AgNO ₃ | MnSO ₄ | FeCl ₃ |

6. Используя теорию Гуи – Чепмена для слабозаряженных поверхностей, рассчитайте значение потенциала φ и объемной плотности заряда ρ на расстоянии x от поверхности. Определите, во сколько раз изменятся значения φ и ρ , если x увеличить в три раза. Дисперсионной средой является водный раствор электролита с концентрацией, равной c , при температуре 293 К. Концентрация электролита и потенциал диффузного слоя φ_δ приведены в нижеследующей таблице.

| Варианты | Электролит | c , ммоль/л | φ_δ , В | x , нм |
|----------|---------------------------------|---------------|----------------------|----------|
| 1 | NaCl | 0,5 | 0,030 | 10 |
| 2 | | 0,3 | | 15 |
| 3 | | 0,1 | | 20 |
| 4 | KCl | 0,5 | 0,025 | 10 |
| 5 | | 0,3 | | 15 |
| 6 | | 0,1 | | 20 |
| 7 | AgNO ₃ | 0,3 | 0,020 | 10 |
| 8 | | 0,2 | | 15 |
| 9 | | 0,1 | | 20 |
| 10 | NH ₄ Cl | 0,5 | 0,015 | 10 |
| 11 | | 0,3 | | 15 |
| 12 | | 0,1 | | 20 |
| 13 | NH ₄ NO ₃ | 0,5 | 0,010 | 10 |
| 14 | | 0,3 | | 15 |
| 15 | | 0,1 | | 20 |
| 16 | KBr | 0,5 | 0,030 | 15 |

7. Рассчитайте электрическую емкость диффузной части ДЭС на поверхности частиц дисперсной фазы. Дисперсионной средой является

водный раствор электролита 1 с концентрацией c_1 при 283 К. Определите, во сколько раз изменится емкость, если к исходному раствору добавить равный объем водного раствора электролита 2 с концентрацией c_2 .

| Варианты | Электролит 1 | c_1 , ммоль/л | Электролит 2 | c_2 , ммоль/л |
|----------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|
| 1 | BaCl ₂ | 0,1 | NaCl | 1 |
| 2 | CuSO ₄ | 0,2 | NaCl | 2 |
| 3 | Ni(NO ₃) ₂ | 0,4 | NaCl | 4 |
| | NiSO ₄ | 0,5 | KCl | 5 |
| 5 | NiCl ₂ | 0,6 | KCl | 6 |
| 6 | Mg(NO ₃) ₂ | 0,8 | KCl | 8 |
| 7 | ZnSO ₄ | 1,0 | NaNO ₃ | 10 |
| 8 | Zn(NO ₃) ₂ | 0,1 | AgNO ₃ | 1 |
| 9 | MnSO ₄ | 0,2 | NaNO ₃ | 2 |
| 10 | K ₂ SO ₄ | 0,4 | NH ₄ Cl | 4 |
| 11 | Na ₂ SO ₄ | 0,5 | NH ₄ Cl | 5 |
| 12 | FeSO ₄ | 0,6 | NH ₄ Cl | 6 |
| 13 | Cu(NO ₃) ₂ | 0,8 | NH ₄ NO ₃ | 8 |
| 14 | CuCl ₂ | 1,0 | NH ₄ NO ₃ | 10 |
| 15 | Na ₂ SO ₄ | 0,1 | NH ₄ NO ₃ | 1 |
| 16 | MgCl ₂ | 0,5 | KBr | 5 |

8. Рассчитайте электрокинетический потенциал на поверхности кварца по данным, полученным при исследовании электроосмотического переноса жидкости через кварцевую мембрану. Значения силы тока I и объемной скорости v раствора KCl, переносимого через мембрану к катоду, а также удельной электропроводности раствора κ приведены в таблице. Вязкость среды 1 мПа·с.

| Варианты | $I \cdot 10^3$, А | v , мл/с | κ , См·м ⁻¹ |
|----------|--------------------|------------|-------------------------------|
| 1 | 2 | 0,02 | 0,012 |
| 2 | 4 | | 0,012 |
| 3 | 6 | | 0,012 |
| 4 | 8 | | 0,012 |
| 5 | 10 | | 0,012 |
| 6 | 1 | 0,01 | 0,012 |
| 7 | 3 | | 0,012 |
| 8 | 5 | | 0,012 |
| 9 | 7 | | 0,012 |
| 10 | 9 | | 0,012 |
| 11 | 1 | 0,005 | 0,014 |
| 12 | 2 | | 0,014 |
| 13 | 3 | | 0,014 |
| 14 | 4 | | 0,014 |
| 15 | 5 | | 0,014 |

| | | | |
|----|---|--|-------|
| 16 | 6 | | 0,014 |
|----|---|--|-------|

9. Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе раздела фаз «кварц – водный раствор KCl» по данным электроосмоса. Значения силы тока I , время переноса τ определенного объема раствора V к катоду приведены в нижеследующей таблице. Удельная электропроводность раствора $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$; вязкость $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

| Варианты | $I \cdot 10^3, \text{ А}$ | $\tau, \text{ с}$ | $V, \text{ мл}$ |
|----------|---------------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 2 | 110 | 0,1 |
| 2 | 4 | | 0,2 |
| 3 | 6 | | 0,5 |
| 4 | 8 | | 0,7 |
| 5 | 10 | | 1,0 |
| 6 | 1 | 80 | 0,1 |
| 7 | 3 | | 0,2 |
| 8 | 5 | | 0,5 |
| 9 | 7 | | 0,7 |
| 10 | 9 | | 1,0 |
| 11 | 1 | 140 | 0,1 |
| 12 | 2 | | 0,2 |
| 13 | 3 | | 0,5 |
| 14 | 4 | | 0,7 |
| 15 | 5 | 180 | 1,0 |
| 16 | 6 | | 0,1 |

10. Рассчитайте значение электрокинетического потенциала на поверхности электрокорунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), постройте график его зависимости от концентрации электролита c (гексаметафосфат натрия) по экспериментальным данным электроосмоса и объясните полученные данные:

| $c, \% (\text{мас.})$ | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
|---------------------------------------------------------|------|------|------|-------|
| $\nu \cdot 10^3, \text{ мл/с}$ | 1,85 | 1,25 | 2,01 | 1,28 |
| $I \cdot 10^3, \text{ А}$ | 1,70 | 1,70 | 2,15 | 3,30 |
| $\kappa_\nu \cdot 10^2, \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ | 2,40 | 3,91 | 6,10 | 10,20 |
| $\kappa_s \cdot 10^2, \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ | 7,76 | 6,42 | 0,49 | 0,20 |

Здесь ν – объемная скорость электроосмотического переноса; I – сила тока; κ_ν и κ_s – удельная электропроводность дисперсионной среды и поверхностная проводимость соответственно. Вязкость растворов $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, температура 293 К .

11. Рассчитайте объем раствора, перенесенный через мембрану из корунда за 1 ч в процессе электроосмоса слабого раствора электролита под действием разности потенциалов 100 В . Электрокинетический по-

тенциал на поверхности корунда равен 0,08 В, вязкость 1 мПа·с, электрическое сопротивление мембраны с этим раствором $R_1 = 3900$ Ом.

Для определения удельной электропроводности раствора, включающей поправку на поверхностную проводимость, было измерено электрическое сопротивление мембраны в 0,1М растворе КСl, которое оказалось равным $R_2 = 41,0$ Ом. Удельная электропроводность 0,1М раствора КСl равна $1,167 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте расход электроэнергии, необходимый для переноса 1 м^3 этого раствора.

12. Рассчитайте ζ -потенциал корундовой мембраны по результатам электроосмоса растворов КСl с концентрацией, равной c , и удельной электропроводностью κ_v при силе тока I и скорости переноса v :

| | | | | |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| c , моль/л | 0,01 | 0,02 | 0,10 | 0,50 |
| κ_v , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ | 0,128 | 0,250 | 1,167 | 5,55 |
| R , Ом | 565 | 520 | 340 | 71,6 |
| $I \cdot 10^3$, А | 10 | 12 | 30 | 50 |
| $v \cdot 10^3$, мл/с | 0,780 | 0,628 | 0,730 | 0,185 |

Здесь R – сопротивление мембраны, заполненной соответствующим раствором КСl.

Вязкость среды равна 1 мПа·с, температура 293 К. Для раствора КСl с концентрацией 0,5 моль/л поверхностной проводимостью мембраны можно пренебречь.

Для всех растворов рассчитайте толщину диффузной части ДЭС λ и постройте график в координатах $\zeta = f(\lambda)$.

13. Рассчитайте электрокинетический потенциал на поверхности мембраны из корунда по следующим данным: объемная скорость электроосмотического переноса водного раствора через мембрану 0,02 мл/с, удельная электропроводность раствора $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, поверхностная проводимость $2 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость раствора 1 мПа·с, сила тока при проведении электроосмоса $1,5 \cdot 10^{-2}$ А.

14. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя диоксида кремния в растворах $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ разной концентрации c по экспериментальным данным электрофореза:

| | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----|-----|------|
| c , ммоль/л | 0 | 1 | 3,6 | 15,0 |
| Электрофоретическая подвижность $u_{\text{эф}} \cdot 10^9$, $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$ | 25 | 19 | 11 | 6,5 |

Примите, что вязкость растворов составляет 1 мПа·с, частицы дисперсной фазы перемещаются к аноду. Постройте график зависимости ζ -потенциала от концентрации $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и объясните ее.

15. Рассчитайте скорость передвижения частиц при электрофорезе золя оксида алюминия по следующим данным: расстояние между электродами составляет 0,4 м, вязкость среды 1 мПа·с. Значения ζ -потенциала частиц и приложенной разности потенциалов приведены в нижеследующей таблице.

| Варианты | ζ , мВ | U , В |
|----------|--------------|---------|
| 1 | 40 | 149 |
| 2 | 38 | 138 |
| 3 | 36 | 120 |
| 4 | 34 | 149 |
| 5 | 32 | 138 |
| 6 | 30 | 120 |
| 7 | 28 | 149 |
| 8 | 26 | 138 |
| 9 | 24 | 120 |
| 10 | 22 | 149 |
| 11 | 20 | 138 |
| 12 | 18 | 120 |
| 13 | 16 | 149 |
| 14 | 14 | 138 |
| 15 | 12 | 120 |
| 16 | 10 | 149 |

16. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц кварцевого стекла по данным электрофореза, а также толщину диффузной части ДЭС. При проведении электрофореза напряженность электрического поля составляла 100 В/м, вязкость растворов – 1,14 мПа·с, температура – 288 К. Значения скорости передвижения частиц к аноду при двух различных концентрациях растворов NaCl (c_1 и c_2) приведены в таблице.

| Варианты | c_1 , ммоль/л | Скорость перемещения, мкм/с | c_2 , ммоль/л | Скорость перемещения, мкм/с |
|----------|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| 1 | 0,50 | 2,2 | 1,80 | 0,4 |
| 2 | 0,55 | 2,0 | 1,70 | 0,5 |
| 3 | 0,60 | 1,8 | 1,60 | 0,6 |
| 4 | 0,65 | 1,6 | 1,40 | 0,7 |
| 5 | 0,70 | 1,5 | 1,35 | 0,8 |
| 6 | 0,75 | 1,4 | 1,00 | 0,9 |
| 7 | 0,80 | 1,3 | 0,95 | 1,0 |
| 8 | 0,85 | 1,2 | 0,90 | 1,1 |
| 9 | 0,90 | 1,1 | 0,85 | 1,2 |
| 10 | 0,95 | 1,0 | 0,80 | 1,3 |

| | | | | |
|----|------|-----|------|-----|
| 11 | 1,00 | 0,9 | 0,82 | 1,4 |
| 12 | 1,20 | 0,8 | 0,75 | 1,5 |
| 13 | 1,40 | 0,7 | 0,70 | 1,6 |
| 14 | 1,60 | 0,6 | 0,65 | 1,7 |
| 15 | 1,80 | 0,5 | 0,60 | 1,8 |
| 16 | 2,00 | 0,3 | 0,55 | 20 |

17. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по данным электрофореза, проведенного при разности потенциалов на электродах 170 В и расстоянии между ними 0,45 м. При температуре опыта, равной 298 К, вязкость дисперсионной среды 0,894 мПа·с.

Смещения частиц золя к катоду за время τ приведены в нижеследующей таблице.

| Варианты | τ , мин | Смещение, мм |
|----------|--------------|-----------------|
| 1 | 30 | 12 |
| 2 | | 15 |
| 3 | | 18 |
| 4 | | 20 |
| 5 | | 22 |
| 6 | | 25 |
| 7 | 20 | 6 |
| 8 | | 8 |
| 9 | | 10 |
| 10 | | 12 |
| 11 | | 14 |
| 12 | | 16 |
| 13 | 12 | 4 |
| 14 | | 6 |
| 15 | | 8 |
| 16 | | 10 |

18. Рассчитайте электрокинетический потенциал для границы раздела «мембранный фильтр – водный раствор электролита», если известны значения потенциала течения U , удельной электропроводности раствора κ_v и перепада давления Δp (см. таблицу). Вязкость всех растворов примите равной 1,2 мПа·с.

| Варианты | Мембрана – раствор | Δp , Па | κ_v , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ | U , мВ |
|----------|---------------------------------------|------------------|----------------------------------------------|----------|
| 1 | BaCO ₃ – раствор KCl | $9,8 \cdot 10^3$ | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | 55,0 |
| 2 | | $4,8 \cdot 10^3$ | | 50,0 |
| 3 | | $9,8 \cdot 10^2$ | | 45,0 |

| | | | | |
|----|------------------------------|------------------|---------------------|------|
| 4 | Кварц – раствор NaCl | $4,8 \cdot 10^2$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | 40,0 |
| 5 | | $9,8 \cdot 10^1$ | | 35,0 |
| 6 | | $5,0 \cdot 10^3$ | | 40,0 |
| 7 | | $1,0 \cdot 10^4$ | | 35,0 |
| 8 | | $5,0 \cdot 10^4$ | | 30,0 |
| 9 | | $1,0 \cdot 10^5$ | | 25,0 |
| 10 | Керамика – раствор KCl | $5,0 \cdot 10^5$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | 20,0 |
| 11 | | $2,0 \cdot 10^4$ | | 6,0 |
| 12 | | $6,0 \cdot 10^4$ | | 15,0 |
| 13 | | $8,0 \cdot 10^4$ | | 25,0 |
| 14 | | $1,0 \cdot 10^5$ | | 35,0 |
| 15 | | $1,2 \cdot 10^5$ | | 45,0 |
| 16 | | $1,4 \cdot 10^5$ | | 55,0 |

19. Рассчитайте электрокинетический потенциал, возникающий при течении водного раствора через мембрану, если известно, что электропроводность раствора составляет $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость 1 мПа·с. Значения объемной скорости раствора v и силы тока I при электроосмосе указаны в нижеследующей таблице.

| Варианты | $v \cdot 10^4, \text{ мл/с}$ | $I \cdot 10^4, \text{ А}$ |
|----------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | 4 | 1 |
| 2 | | 2 |
| 3 | | 3 |
| 4 | | 4 |
| 5 | 8 | 5 |
| 6 | | 6 |
| 7 | | 7 |
| 8 | | 8 |
| 9 | 12 | 9 |
| 10 | | 10 |
| 11 | | 12 |
| 12 | | 14 |
| 13 | 16 | 16 |
| 14 | | 18 |
| 15 | | 20 |
| 16 | | 22 |

20. Рассчитайте электрофоретическую подвижность частиц карбоната стронция в воде по данным электрофореза, если известны напряженность электрического поля E и электрокинетический потенциал частиц ζ (см. таблицу). Вязкость среды составляет 1 мПа·с.

| Варианты | $E, \text{ В/м}$ | $\zeta, \text{ мВ}$ |
|----------|------------------|---------------------|
| 1 | 400 | 50 |
| 2 | | 40 |

| | | |
|----|-----|----|
| 3 | 300 | 30 |
| 4 | | 20 |
| 5 | | 45 |
| 6 | | 35 |
| 7 | | 25 |
| 8 | 200 | 15 |
| 9 | | 55 |
| 10 | | 45 |
| 11 | | 35 |
| 12 | | 25 |
| 13 | 139 | 50 |
| 14 | | 50 |
| 15 | | 40 |
| 16 | | 30 |

21. В нижеследующей таблице приведены объемная скорость электроосмоса v , достигаемая при силе тока I . Рассчитайте электроосмотическую подвижность раствора электролита по данным электроосмоса, если электропроводность раствора составляет $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$. Значения скорости электроосмоса через диафрагму и силы тока приведены в нижеследующей таблице.

| Варианты | $v \cdot 10^8, \text{ мл/с}$ | $I \cdot 10^2, \text{ А}$ |
|----------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | 2 | 1,6 |
| 2 | | 1,4 |
| 3 | | 1,2 |
| 4 | | 1,0 |
| 5 | 5 | 1,6 |
| 6 | | 1,4 |
| 7 | | 1,2 |
| 8 | | 1,0 |
| 9 | 7 | 1,6 |
| 10 | | 1,4 |
| 11 | | 1,2 |
| 12 | | 1,5 |
| 13 | 10 | 1,7 |
| 14 | | 1,9 |
| 15 | | 2,1 |
| 16 | | 2,3 |

22. Рассчитайте объемную скорость электроосмоса раствора хлорида калия через корундовую диафрагму при силе тока $2 \cdot 10^{-2} \text{ А}$, если известно, что вязкость раствора составляет $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, электропроводность

$2 \cdot 10^{-2} \text{ С м}^{-1}$. Значения напряженности электрического поля E и электрокинетического потенциала ζ приведены в нижеследующей таблице.

| Варианты | E , В/м | ζ , мВ |
|----------|-----------|--------------|
| 1 | 400 | 50 |
| 2 | | 40 |
| 3 | | 30 |
| 4 | | 20 |
| 5 | 300 | 45 |
| 6 | | 35 |
| 7 | | 25 |
| 8 | | 15 |
| 9 | 200 | 55 |
| 10 | | 45 |
| 11 | | 35 |
| 12 | | 25 |
| 13 | 139 | 50 |
| 14 | | 50 |
| 15 | | 40 |
| 16 | | 30 |

23. По данным нижеследующей таблицы постройте график зависимости ζ -потенциала на границе раздела «стекло – водный раствор» электролитов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ от их концентрации c :

| c , моль/л | $3 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Электролит | ζ -потенциал, мВ | | | |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | –145 | –120 | –80 | –33 |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | –115 | –15 | +55 | +33 |
| $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ | –90 | +45 | +140 | +83 |

Объясните влияние заряда катионов на изменение ζ -потенциала.

24. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля Al_2O_3 в водных растворах электролитов различной концентрации c по данным электрофореза, приведенным в нижеследующей таблице. Разность потенциалов на электродах составляла 100 В, расстояние между электродами 40 см, вязкость дисперсионной среды 1 мПа·с, температура 298 К. Время проведения электрофореза 20 мин.

| c , моль/л | | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | $1 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} |
|--------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------|-----------|
| Варианты | Электролит | Величина сдвига границы раздела «золь – контактная жидкость», мм | | | | | |
| 1 | NaCl | +14 | +15 | +12 | +10 | +7 | +4 |
| | Na_2SO_4 | +14 | +9 | +5 | 0 | –3 | – |
| 2 | HCl | +16 | +24 | +22 | +20 | +17 | +12 |
| | NaOH | +14 | +7 | –7 | –12 | –10 | – |

| | | | | | | | |
|---|-----------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|
| 3 | NaNO ₃ | +14 | +17 | +13 | +11 | +7 | +5 |
| | Na ₂ S ₂ O ₃ | +14 | +9 | +5 | 0 | -3 | - |

По полученным данным постройте график в координатах $\zeta = f(\lg c)$. Объясните влияние заряда аниона на изменение ζ -потенциала частиц.

25. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля CeO₂ по данным, полученным методом электрофореза (см. таблицу). Электрофорез проведен при следующих условиях: разность потенциалов на электродах равна 100 В, расстояние между электродами 25 см, вязкость дисперсионной среды 1 мПа·с, температура 298 К. Время проведения электрофореза 20 мин.

| | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| рН дисперсионной среды | 2,3 | 4,2 | 6,5 | 8,2 | 10,0 |
| Величина сдвига границы раздела «золь – контактная жидкость» к катоду, мм | 6 | 4 | -1 | -5 | -7 |

Постройте график зависимости $\zeta = f(\text{pH})$ и объясните полученные результаты.

26. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля Al₂O₃ в водных растворах NaOH и HCl различной концентрации c по данным электрофореза, проведенного при следующих условиях: разность потенциалов на электродах 100 В, расстояние между электродами 40 см, вязкость дисперсионной среды 1 мПа·с, температура 298 К. Время проведения опыта 20 мин.

| c , моль/л | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Электролит | Электрофоретическая подвижность $U_{эф} \cdot 10^8, \text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$ | | | | | |
| HCl | +5,5 | +8,3 | +7,6 | +6,9 | +5,5 | +4,1 |
| NaOH | +4,8 | +2,4 | -2,4 | -4,1 | -3,4 | - |

Постройте график зависимости $\zeta = f(\lg c)$ и объясните полученные результаты.

27. Электрокинетический потенциал частиц SiO₂ в водной среде при рН = 8,0 равен -39 мВ. На какое расстояние и к какому электроду сместятся частицы за 30 мин, если разность потенциалов на электродах в приборе для электрофореза составляет 110 В, расстояние между электродами равно 25 см, вязкость 1 мПа·с.

28. Рассчитайте ζ -потенциал частиц бентонитовой глины по результатам электрофореза, проведенного при следующих условиях: разность потенциалов на электродах составляет 100 В, расстояние между

ними равно 25 см, за 15 мин частицы перемещаются на 6 мм к аноду, вязкость при 298 К составляет 0,894 мПа·с.

4. ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

По степени термодинамического сродства дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы разделяют на лиофильные и лиофобные.

В *лиофобных системах* дисперсная фаза и дисперсионная среда существенно различаются по своей природе (по химическому составу и строению, полярности) и поверхностное (межфазное) натяжение σ (а значит, и поверхностная энергия G^s) на границе раздела этих фаз имеет высокие значения. Поэтому такие дисперсные системы термодинамически неустойчивы, склонны к коагуляции, а для их образования необходимо затратить энергию.

В *лиофильных системах* дисперсная фаза и дисперсионная среда, наоборот, имеют высокое сродство друг к другу и для них характерны низкие значения σ и G^s . Вследствие этого они не коагулируют и сохраняют свою дисперсность без введения стабилизаторов, т. е. обладают термодинамической агрегативной устойчивостью. Это означает, что лиофильные дисперсные системы, в отличие от лиофобных систем, равновесны, обратимы и их данное дисперсное состояние является энергетически более выгодным, чем любые другие, поскольку отвечает минимуму энергии Гиббса. Лиофильные системы образуются самопроизвольно, причем независимо от пути процесса (в результате диспергирования макрофазы или путем конденсации молекул при увеличении концентрации вещества).

Как известно, самопроизвольно те или иные процессы могут происходить, если они сопровождаются уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Следовательно, лиофильные дисперсные системы должны

иметь очень низкие значения поверхностного натяжения на границе раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Только в этом случае возможны, например, самопроизвольное диспергирование фаз и компенсация прироста поверхностной энергии энтропийной составляющей (в процессе диспергирования энтропия растет вследствие вовлечения частиц в тепловое движение и стремления их к равномерному распределению по объему системы). Агрегативная устойчивость таких систем также связана с небольшим избытком поверхностной энергии. При коагуляции значения G^s уменьшаются, но уменьшаются и значения энтропии системы, а так как в лиофильных системах поверхностная энергия итак мала, то агрегация частиц становится энергетически невыгодной.

Значение критического межфазного натяжения $\sigma_{кр}$, при котором обеспечивается термодинамическая устойчивость дисперсных систем, определяется уравнением Ребиндера – Щукина:

$$\sigma_{кр} = \gamma \frac{k_B T}{a^2}, \quad (4.1)$$

где γ – безразмерный коэффициент; k_B – константа Больцмана; a – средний размер частиц.

К лиофильным относятся те дисперсные системы, у которых межфазное натяжение $\sigma < \sigma_{кр}$. Значения $\sigma_{кр}$, в зависимости от размеров частиц, находятся в пределах от 10^{-4} до 1 мДж/м². Чем крупнее частицы, тем меньше величина $\sigma_{кр}$. Однако лиофильными могут быть лишь высокодисперсные системы, частицы которых совершают броуновское движение.

Свойства лиофильных дисперсных систем могут проявлять растворы коллоидных ПАВ, растворы полимеров, критические эмульсии, микроэмульсии и некоторые золи. Первые две системы наиболее распространены и широко применяются в технике и быту. Коллоидные ПАВ и их растворы являются основными компонентами моющих, санитарно-гигиенических и косметических средств, входят в состав смазочных материалов, используются в качестве диспергаторов и стабилизаторов в суспензиях, эмульсиях, золях, применяются для гидрофилизации или гидрофобизации межфазной поверхности.

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 самых различных границах раздела фаз, но и самопроизвольно ассоциировать в

растворе, образуя так называемые *мицеллы* (частицы). Такие частицы в растворе возникают при концентрации ПАВ, превышающей определенную концентрацию – ККМ (*критическую концентрацию мицеллообразования*). Образующиеся частицы-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 прежде всего природой как самого ПАВ, так и природой (полярностью) растворителя.

Характер ориентации молекул ПАВ в мицеллах также зависит от природы растворителя и подобен их ориентации в адсорбционных слоях. Внутреннюю часть мицелл составляют лиофобные участки молекул ПАВ, а по периферии располагаются лиофильные группы, имеющие большее сродство к растворителю. Так, в водных растворах ядро мицелл образуют углеводородные цепочки ПАВ (рис. 4.1, *а*), а гидратированные полярные группы экранируют их от среды, в результате чего межфазное натяжение σ_{2-1} становится меньше $\sigma_{кр}$. В неполярных средах образуются *обратные мицеллы*, внутри которых располагаются полярные группы (рис. 4.1, *б*). Их образуют молекулы водонерастворимых (маслорастворимых) ПАВ с довольно большим углеводородным радикалом. Размеры таких мицелл намного меньше, чем у прямых мицелл.

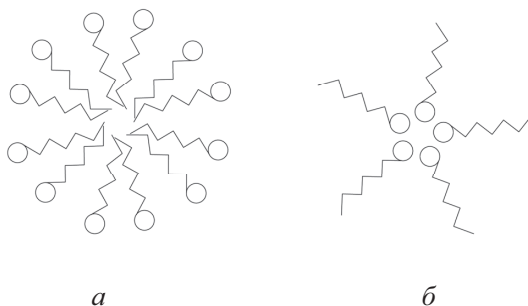


Рис. 4.1. Схематическое изображение мицеллы ПАВ в воде (*а*) и в неполярной среде (*б*)

Энергетический выигрыш при образовании обратных мицелл достигается в основном за счет объединения полярных групп в гидрофильное (олеофобное) ядро, т.е. имеет силовую природу. В органических средах процесс ассоциации молекул ПАВ очень сильно зависит от полярности растворителя. Растворитель должен иметь термодинамическое сродство только к углеводородным радикалам. В растворителях, родственных обеим частям дифильных молекул ПАВ, мицеллы не обра-

зуются. Примером таких сред могут служить низшие спирты, которые являются хорошими растворителями как для неполярной, так и для полярной частей молекул ПАВ.

При мицеллообразовании в воде значения ΔH обычно малы по абсолютной величине и могут быть даже положительными. Поэтому возникновение мицелл в таких растворах при достижении ККМ связано с действием другого фактора – энтропийного. Поскольку при ассоциации молекул или ионов ПАВ их энтропия должна уменьшаться, рост энтропии системы в этом случае может происходить только за счет увеличения энтропии растворителя. Согласно современным представлениям, последнее объясняется тем, что при внедрении в воду неполярных частей молекул (ионов) ПАВ трансляционная и вращательная подвижность молекул воды вокруг углеводородных цепей уменьшается, понижается ее плотность, изменяются и некоторые другие свойства воды в этих областях. При переходе же неполярной части молекул ПАВ из объемной фазы (раствора) в состав мицелл указанные изменения в дисперсионной среде исчезают, что сопровождается ростом энтропии. В результате при мицеллообразовании энтропия водной фазы растет, что обеспечивает самопроизвольность процесса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ при $\Delta S > 0$).

Водорастворимые ПАВ могут быть неионогенными (НПАВ) и ионогенными. Молекулы НПАВ в качестве полярных групп содержат оксиэтиленовые группы и не диссоциируют в воде. К ним относятся оксиэтилированные первичные спирты с общей формулой $RO(CH_2CH_2O)_nH$, полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$, а также оксиэтилированные алкилфенолы $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$. Здесь n – число оксиэтиленовых групп в молекуле ПАВ (варьируется от нескольких единиц до ста), R – углеводородный радикал, содержащий от 8 до 18 атомов углерода.

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 подразделяют на анионные (с поверхностно-активным анионом), катионные (с органическим катионом) и амфотерные (амфолитные), молекулы которых содержат и кислотную и основную группы. Анионными ПАВ являются, например, соли карбоновых кислот (мыла) с общей формулой $RCOO^-Me^+$, алкиларилсульфонаты $RArSO_3^-Me^+$, алкилсульфонаты $RSO_3^-Me^+$ и алкилсульфаты $ROSO_3^-Me^+$, где $Me^+ = Na^+, K^+$ или NH_4^+ ; Ar – бензольное кольцо. К катионным ПАВ относятся соли первичных,

вторичных и третичных алифатических или ароматических аминов, соли четвертичных аммониевых оснований $[R_1N(R_2)_3]^+X^-$, где X^- – Cl^- или Br^- , R_1 – углеводородный радикал с 12–18 углеродными атомами, R_2 – CH_3 или C_2H_5 , а также соли пиридиновых оснований. 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 $pH 4 \div 9$) или анионных (при $pH > 9$) ПАВ.

Диссоциация в растворах ионогенных ПАВ существенно сказывается на процессе мицеллообразования. В растворах этих ПАВ вокруг ядра мицелл формируется двойной электрический слой (ДЭС), имеющий такое же строение, что и на поверхности частиц гидрофобных золь (см. главу 3). Вследствие этого в растворах между мицеллами ПАВ возникают силы электростатического отталкивания, становится возможным их электрофоретическое перемещение, а свойства растворов очень сильно зависят от ионной силы среды. В растворах НПАВ мицеллы не имеют заряда, и при их образовании действуют более слабые силы отталкивания между гидрофильными группами. Кроме того, растворимость НПАВ в воде при том же углеводородном радикале меньше, чем у ионогенных ПАВ. Поэтому в растворах НПАВ мицеллы образуются при очень низких концентрациях (ККМ для них обычно находится в интервале $10^{-6} \div 10^{-4}$ моль/л), а их размеры довольно большие (число ассоциации m в них может достигать нескольких сотен и даже тысячу). Значения ККМ для растворов ионогенных ПАВ на 1–2 порядка выше.

Переход растворов в коллоидное состояние возможен далеко не для всех поверхностно-активных веществ. Так, водорастворимые ПАВ, молекулы которых имеют относительно небольшой углеводородный радикал, например низшие спирты, кислоты и их соли, амины, не образуют мицеллы при любых концентрациях растворов, вплоть до концентраций, отвечающих пределу их растворимости. Такие ПАВ, как правило, обладают высокой растворимостью и их называют *истинно растворимыми*. Они не проявляют моющее и стабилизирующее действие и их применение как поверхностно-активных веществ довольно ограничено. Их используют преимущественно как смачиватели, вспениватели или диспергаторы. Мицеллы образуются в растворах так называемых *коллоидных ПАВ*, молекулы которых обладают сильно выраженной дифильностью, т.е. имеют полярную группу высокой гидрофильности (ионогенную или неионогенную, но с высокой степенью оксипилирования) и достаточно большой гидрофобный радикал. Для таких ПАВ, наоборот, характерна невысокая истинная растворимость в воде. Чем

больше размер неполярной части в молекулах 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:

$$\lg \text{ККМ} = A - Bn, \quad (4.2)$$

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

Уравнение (4.2) применимо лишь для водных растворов ПАВ. Для неполярных сред зависимость ККМ от длины углеводородного радикала описывается другим уравнением:

$$\lg \text{ККМ} = A + Bn. \quad (4.3)$$

Значения ККМ водорастворимых ПАВ зависят также от строения их углеводородных радикалов (их разветвленности, наличия двойных связей, циклов и т.д.), наличия в растворе электролитов и неэлектролитов, температуры. Введение электролитов в растворы НПАВ слабо влияет на ККМ. При добавлении индифферентных электролитов в растворы ионогенных ПАВ склонность поверхностно-активных ионов к ассоциации повышается и значения ККМ соответственно снижаются. Для таких систем можно записать:

$$\lg \text{ККМ} = A' - B'n - k \lg c, \quad (4.4)$$

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

Примеси неэлектролитов (органических веществ, органических растворителей) в водных растворах ПАВ могут существенно изменить их ККМ. Характер влияния этих добавок прежде всего определяется размерами их молекул и способностью растворяться в водной среде. Молекулы органических веществ, нерастворимых или плохо растворимых в воде, способны внедряться внутрь мицелл, растворяясь в их ядрах. Это явление называют *солюбилизацией*. Солюбилизация неполярных молекул приводит к понижению значений ККМ. Такое же может наблюдаться и в результате образования смешанных мицелл, как это происходит при добавлении в растворы ионогенных ПАВ длинноцепочечных спиртов. В этом случае полярные группы молекул спирта располагаются в мицеллах между ионогенными группами поверхностно-активных ионов и уменьшают их электростатическое отталкивание, что

и способствует процессу мицеллообразования. При введении в растворы ПАВ органических веществ, растворимых в воде и несолубилизирующих в мицеллах, значения ККМ, наоборот, увеличиваются, как правило, за счет повышения растворяющей способности среды.

Влияние температуры на ККМ проявляется по-разному для ионных и неионных ПАВ. ККМ в растворах ионных ПАВ обычно незначительно повышаются при увеличении температуры (дестабилизирующее воздействие теплового движения). Для растворов НПАВ имеет место обратный эффект из-за уменьшения гидратации оксиэтиленовых цепей.

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 4.2). По точкам этих изломов можно достаточно точно определить значения ККМ.

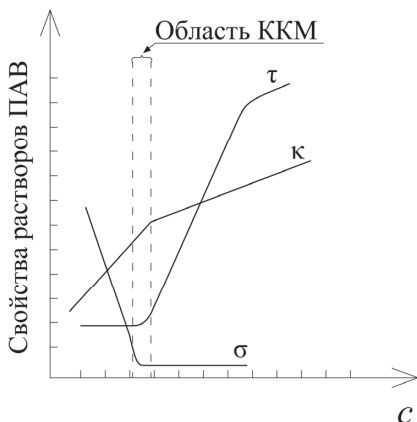


Рис. 4.2. Зависимость мутности τ , удельной электропроводности κ и поверхностного натяжения σ растворов ПАВ от его концентрации

$c_{миц}$ линейно растет ($c_{миц}$ – концентрация ПАВ в мицеллярной форме). Число ассоциации m при этом не изменяется, поэтому также растет и численная концентрация мицелл.

Форма мицелл и их размеры не изменяются в довольно широком интервале концентраций.

При концентрациях растворов ниже ККМ мицеллы в них практически отсутствуют и ПАВ преимущественно находится в молекулярно растворенном состоянии (рис. 4.3) При достижении ККМ устанавливаются максимальные значения c_m (концентрации молекулярно растворенного ПАВ), и далее при увеличении содержания ПАВ в растворах остаются практически постоянными ($c_m \approx KKM$). При концентрациях растворов выше ККМ почти все вводимое ПАВ переходит в мицеллы, и при повышении концентрации раствора величина

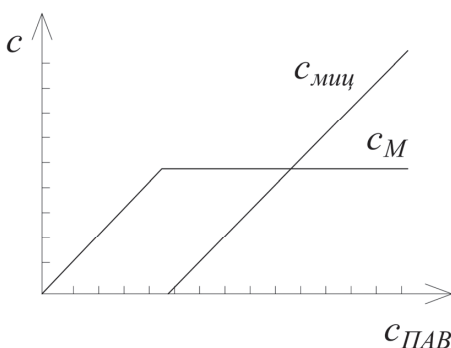
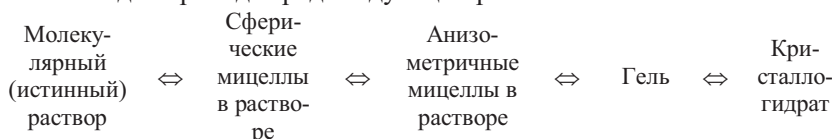


Рис. 4.3. Зависимости концентрации ПАВ в молекулярно-растворенном состоянии c_M и в мицеллярной форме $c_{миц}$ от общей концентрации в растворе $c_{ПАВ}$

Однако с ростом содержания ПАВ в растворе начинает проявляться взаимодействие между мицеллами и при $c_{ПАВ}$, превышающих ККМ примерно 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 анизотрией. При еще более высоких $c_{ПАВ}$ в растворах возникают простран-

ственные сетки, и они переходят в состояние геля. Образование всех этих структур сопровождается упорядочением в расположении мицелл, и такие системы часто ведут себя как жидкие кристаллы. При дальнейшем уменьшении содержания воды гель переходит в твердую макрофазу — кристаллогидрат, имеющий слоистое строение.

Таким образом, при изменении содержания компонентов системы «ПАВ – вода» проходят ряд следующих равновесных состояний:



Из вышеизложенного следует, что образование мицеллярного раствора ПАВ может происходить не только путем ассоциации молекул (ионов) ПАВ, но и обратным способом – в результате самопроизвольного диспергирования кристаллогидратов. В этом случае образованию мицеллярного раствора предшествует набухание твердой макрофазы с последующим отщеплением отдельных пластин и их дальнейшее диспергирование.

Растворы полимеров, так же как и растворы коллоидных ПАВ, могут быть гомогенными и гетерогенными системами. В отличие от мицеллярных растворов ПАВ, они образуются лишь одним способом – путем диспергирования. Существует множество различных полимеров: природных и синтетических, органических и неорганических, с аморфной и кристаллической структурой, линейные, разветвленные или сет-

чатые. Все они имеют свои, присущие только им, свойства и особенности. В связи с этим рассмотрим условия образования и коллоидно-химические свойства растворов наиболее характерных полимеров – органических, с молекулами линейного строения.

Такие молекулы (макромолекулы) представляют собой анизометричные цепи, состоящие из большого числа малых по размерам повторяющихся группировок (мономерных звеньев), соединенных друг с другом химическими связями. Молекулы органических полимеров отличаются своей гибкостью – способностью изгибаться и изменять свою форму в результате внутримолекулярного теплового движения. Изменение формы макромолекул отвечает изменению их конформаций (пространственных расположений атомных групп). Чем длиннее полимерные цепи и выше их гибкость, тем больше число конформаций, которые они могут принять в растворе.

Вид конформаций макромолекул во многом определяет поведение растворов полимеров, возможность проявления ими коллоидно-химических свойств. В зависимости от природы полимера и растворителя макромолекулы могут принимать самые различные конформации – от конформаций стержня (предельно вытянутых цепей) до конформаций глобулы (плотных сферических частиц). Конформации стержня характерны для растворов жесткоцепных полимеров и полиэлектролитов в хороших (имеющих высокое термодинамическое сродство к полимеру) растворителях. Гибкоцепные макромолекулы в разбавленных растворах имеют форму клубков. Такие конформации в этих случаях энергетически более выгодны, и размеры клубков макромолекул, и степень свернутости в них полимерных цепей отвечают максимуму энтропии. В хороших растворителях полимерные клубки развернуты и рыхлые, в плохих растворителях (при низком термодинамическом сродстве между полимером и растворителем) макромолекулы принимают форму плотных компактных клубков (глобул).

Растворы, в которых полимерные молекулы находятся в виде стержней, являются истинными и не проявляют коллоидно-химических свойств. В частности, интенсивность рассеяния света такими растворами мала и почти не отличается от интенсивности светорассеяния растворами низкомолекулярных веществ, т.е. не зависит от молекулярной массы полимера. При сворачивании макромолекул в клубки растворы переходят в коллоидное состояние. В них каждая полимерная молекула становится микрофазой, и растворы проявляют практически все свойства, присущие высокодисперсным системам (золям). Интенсивность рассеяния света такими растворами становится намного выше, причем с

ростом плотности упаковки полимерных цепей в клубках этот эффект усиливается.

Растворы полимеров могут образовываться при любом, даже отрицательном тепловом эффекте (при поглощении теплоты, когда изменение энтальпии $\Delta H > 0$). Поэтому самопроизвольное диспергирование полимеров в низкомолекулярных жидкостях и компенсация прироста поверхностной энергии в них обеспечиваются в основном ростом энтропии. Энтропия смешения полимеров с низкомолекулярными жидкостями значительно превышает энтропию идеального растворения. Это объясняется тем, что в процессе растворения полимеров растет не только, как обычно, рассеивающая энтропия, но и энтропия, связанная с гибкостью макромолекул и увеличением числа их возможных конформаций после разрыва межмолекулярных связей и перехода в жидкую фазу.

Растворение полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, протекает в две стадии. На первой стадии, прежде чем раствориться, полимеры набухают, т.е. увеличивают свой объем за счет поглощения низкомолекулярной жидкости. На этой стадии начинает проявляться взаимодействие между растворителем и полимером. Из-за различной подвижности молекул компонентов набухание представляет собой процесс одностороннего смешения, при котором происходит преимущественное проникновение в полимер малых по размерам и более подвижных молекул растворителя. Макромолекулы на этой стадии растворения практически не способны диффундировать в фазу низкомолекулярной жидкости. Таким образом, в процессе набухания полимеров устанавливаются различные неравновесные переходные состояния. Образование однородных равновесных систем достигается на второй стадии растворения полимеров. На этой стадии происходят непосредственное растворение полимеров и диффузия макромолекул в объем растворителя. Как правило, она наступает через довольно продолжительный промежуток времени.

Способность полимеров набухать характеризуют величиной степени набухания α , за которую принимают отношение массы (объема) низкомолекулярной жидкости или ее пара, поглощенной на данной стадии и данной температуре, к массе (объему) полимера до контакта его с низкомолекулярным компонентом:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (4.5)$$

где m_0 и V_0 – масса и объем полимера до набухания соответственно; m и V – масса и объем полимера в набухом состоянии.

Набухание не всегда завершается растворением полимеров. В некоторых случаях происходит ограниченное набухание, и степень набухания α достигает определенного максимального значения α_{\max} и далее не увеличивается. При установлении равновесия система состоит из двух сосуществующих фаз: насыщенного раствора низкомолекулярной жидкости в полимере (геля) и насыщенного, но разбавленного раствора полимера в растворителе или чистого растворителя. Ограниченное набухание характерно для сшитых (сетчатых) полимеров и полимеров, макромолекулы которых взаимодействуют между собой намного сильнее, чем с молекулами растворителя (например, желатин и агар-агар в воде при комнатной температуре).

Растворы полимеров существенно отличаются от идеальных растворов. Их неидеальность в первую очередь обуславливается резким возрастанием энтропии при смешении компонентов ($\Delta S_{см} \gg \Delta S_{ид}$). Значительное влияние на процесс растворения полимеров может оказывать и взаимодействие между молекулами полимера и растворителя (в отличие от идеальных растворов $\Delta H_{см} \neq 0$). Поэтому уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления π даже для очень разбавленных растворов полимеров неприменимо. Концентрационная зависимость π для них выражается более сложным уравнением с вириальными коэффициентами:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right), \quad (4.6)$$

где A_1, A_2, A_3 – соответственно первый, второй и третий вириальные коэффициенты; c – массовая концентрация раствора.

Уравнение (4.6) называют уравнением состояния растворов полимеров. Первый вириальный коэффициент A_1 в нем зависит только от размеров полимерной цепи и обратно пропорционален среднечисловой молекулярной массе \bar{M}_n полимера. Второй вириальный коэффициент A_2 характеризует взаимодействие между молекулами растворителя и полимера и является мерой их термодинамического сродства. Третий вириальный коэффициент A_3 отражает взаимодействие полимерных молекул друг с другом при парных столкновениях.

Значения A_2 определяют при малых концентрациях растворов, при которых $A_3 = 0$. В этих случаях уравнение (4.6) принимает более простой вид:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 c \right). \quad (4.7)$$

При таких концентрациях растворов зависимости $\pi/c = f(c)$ являются линейными и тангенс угла наклона прямых равен RTA_2 . Если между компонентами раствора проявляется сильное взаимодействие (растворитель хороший), второй вириальный коэффициент $A_2 > 0$. Чем больше положительное значение A_2 , тем более хорошим является растворитель и тем более рыхлыми становятся клубки макромолекул. Для термодинамически плохих растворителей $A_2 < 0$. При $A_2 = 0$ раствор является квазиидеальным.

Молекулярную массу полимеров и взаимодействие их с растворителями можно оценить также по концентрационным зависимостям вязкости растворов. Хаггинс предложил следующее уравнение для приведенной вязкости $\eta_{\text{вд}}/c$ разбавленных растворов высокомолекулярных веществ:

$$\frac{\eta_{\text{вд}}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c, \quad (4.8)$$

где $\eta_{\text{вд}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$ – удельная вязкость раствора полимера; η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно; $[\eta]$ – характеристическая вязкость; k' – вискозиметрическая константа Хаггинса.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ отражает гидродинамическое сопротивление макромолекул потоку жидкости в предельно разбавленных растворах, когда полимерные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Значения $[\eta]$ находят путем экстраполяции величины приведенной вязкости $\eta_{\text{вд}}/c$ к нулевой концентрации раствора:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{вд}}}{c} \right). \quad (4.9)$$

Вискозиметрическая константа k' , как и второй вириальный коэффициент A_2 , характеризует сродство между растворителем и полимером. Значения константы k' растут при ухудшении «качества» растворителя. В квазиидеальных растворах значения вискозиметрической константы Хаггинса приближаются к 0,5, а в хороших растворителях $k' \approx 0,2-0,3$.

По величинам $[\eta]$ находят средневязкостные значения молекулярной массы \bar{M}_η полимеров. Для этого обычно используют уравнение Марка – Хаувинка:

$$[\eta] = K \bar{M}_\eta^a, \quad (4.10)$$

где K и a – константы для полимера в данном растворителе при данной температуре.

Специфическими свойствами обладают растворы полиэлектролитов (ПЭ). В водных средах молекулы ПЭ способны диссоциировать с образованием многозарядных полиионов, вокруг которых в эквивалентном количестве распределяются противоположно заряженные ионы малых размеров – противоионы. Поскольку полиионы состоят из множества соединенных химическими связями заряженных групп, их размеры значительно превышают размеры противоионов.

В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты проявляют свойства либо кислот, либо оснований, либо амфотерных электролитов. Как и низкомолекулярные электролиты, полиэлектролиты могут быть сильными (полностью ионизированными при любых рН раствора) или слабыми, когда степень диссоциации и заряд макромолекул зависят от рН раствора. Полиамфолиты отличаются тем, что при изменении рН раствора заряд их полиионов может менять свой знак. При определенном для каждого амфотерного ПЭ значении рН суммарный заряд полиионов становится равным нулю (заряд диссоциированных кислотных групп компенсируется зарядом диссоциированных основных групп). Это значение рН раствора отвечает изоэлектрической точке (ИЭТ). В ИЭТ макромолекулы полиамфолитов сворачиваются в наиболее плотные клубки, что приводит к существенному изменению свойств раствора.

Характерной особенностью ПЭ является способность их макромолекул к конформационным изменениям за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп полиионов. Это существенным образом отличает полиэлектролиты от неионогенных полимеров, поскольку свойства их растворов в значительной степени зависят от присутствия низкомолекулярных электролитов, рН раствора и его концентрации.

Конформационные изменения в растворах ПЭ происходят также при их разбавлении. При уменьшении концентрации растворов ПЭ проявляется так называемый полиэлектролитный эффект – увеличение размеров полимерных клубков вследствие усиления электростатического отталкивания заряженных участков полиионов. Он обуславливается ослаблением экранирования противоионами фиксированных зарядов полиионов. Уменьшение ионной силы растворов ПЭ при их разбавлении сопровождается резким ростом приведенной вязкости $\eta_{\text{вд}} / c$ (рис.

4.4). В результате экстраполяция значений $\eta_{\text{уд}}/c$ к нулевой концентрации для них становится невозможной и соответственно по полученным данным нельзя рассчитать значение молекулярной массы полимера. Полиэлектrolитный эффект наиболее сильно выражен для гибкоцепных полиэлектролитов. Для растворов жесткоцепных ПЭ зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ от c имеют такой же вид, только в этом случае повышается роль другого эффекта – электровязкостного, связанного с нарушением симметричного распределения противоионов и отставания их при движении полиионов. Электровязкостный эффект вообще характерен для дисперсных систем, на поверхности частиц которых имеется двойной электрический слой.

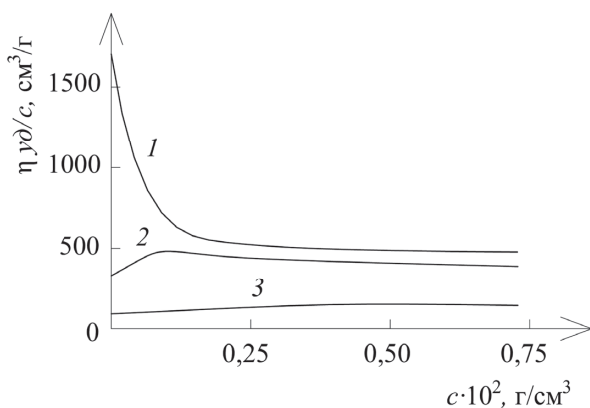


Рис. 4.4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромида: 1 – без добавления низкомолекулярного электролита; 2, 3 – с добавлением 0,001 М и 0,05 М растворов KBr соответственно.

сворачиваясь в клубки, практически не изменяют свои конформации и размеры при разбавлении растворов. В этом случае зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов ПЭ становятся линейными (см. рис. 4.4) и по ним уже можно определить молекулярную массу полимера (см. уравнения (4.8)–(4.10)).

Наблюдаемые эффекты можно уменьшить путем введения в растворы полиэлектролитов низкомолекулярных электролитов. При определенных концентрациях низкомолекулярного электролита возможно столь сильное сжатие атмосферы из противоионов и экранирование ими зарядов полиионов, что последние, свора-

Работа 17. Исследование мицеллообразования в растворах поверхностно-активных веществ

Цель работы: определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ различными методами.

В водных растворах коллоидных ПАВ при очень низких концентрациях, соответствующих ККМ, образуются сферические мицеллы, которые содержат от 20 до 100 молекул и характеризуются узким распределением частиц по размерам. При увеличении концентрации ПАВ происходит последовательное изменение формы мицелл (цилиндрическая, дискообразная и т. д.) при соответствующей концентрации.

В работе для определения ККМ используется кондуктометрический метод и метод, основанный на измерении поверхностного натяжения.

Кондуктометрическое определение ККМ основано на измерении концентрационной зависимости электропроводности растворов ионных ПАВ. В области концентраций до ККМ зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации ПАВ соответствуют аналогичным зависимостям для растворов средних по силе электролитов. При концентрации, соответствующей ККМ, на графиках зависимостей наблюдается излом, обусловленный образованием сферических ионных мицелл. Подвижность ионных мицелл меньше подвижности ионов, и кроме того, значительная часть противоионов находится в плотном слое Гельмгольца, что существенно уменьшает электропроводность раствора ПАВ. Поэтому при увеличении концентрации ПАВ выше ККМ эквивалентная электропроводность более резко уменьшается, а возрастание удельной электропроводности значительно ослабляется (рис. 4.5).

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ. Изотерма $\sigma = f(\ln c_{\text{ПАВ}})$ (рис. 4.6) в области низких концентраций ПАВ имеет криволинейный участок, на котором в соответствии с уравнением Гиббса адсорбция Γ на межфазной границе возрастает с ростом концентрации. При определенной концентрации c_m криволинейный участок изотермы переходит в прямую с постоянным значением $d\sigma/d\ln c$, т. е. адсорбция достигает постоянного и максимального значения. В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ ($c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$) в объеме раствора образуются мицеллы и поверхностное натяжение практически не изменяется. ККМ определяется по излому изотермы при выходе ее

на участок, параллельный оси $\ln c$.

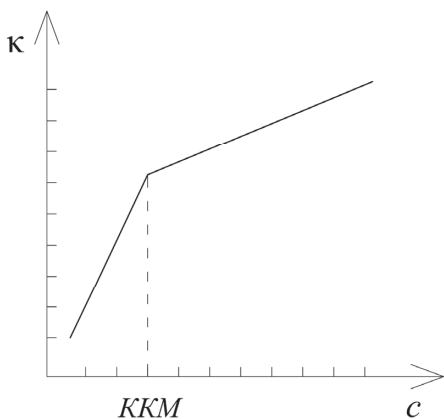


Рис. 4.5. Зависимость удельной электропроводности раствора ионогенного ПАВ κ от его концентрации

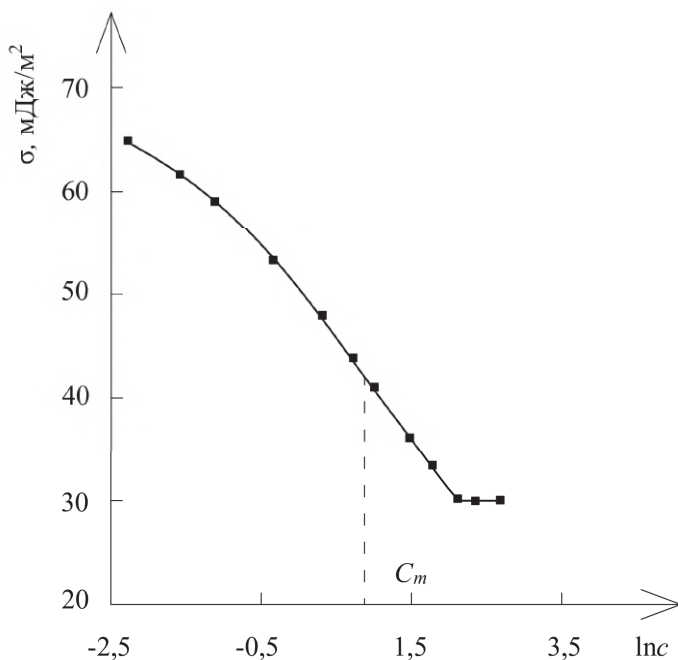


Рис. 4.6. Влияние концентрации октилового эфира тетраэтиленгликоля на поверхностное натяжение раствора

Измерение поверхностного натяжения позволяет определять ККМ

как ионогенных, так и неионных ПАВ. Исследуемые ПАВ необходимо тщательно очищать от примесей, поскольку их присутствие может явиться причиной появления минимума на изотерме при концентрациях, близких к ККМ.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Вариант 1. Определение ККМ в растворе ПАВ кондуктометрическим методом

Для проведения работы необходимы:

- Кондуктометр для измерения электропроводности водных растворов.
- Кондуктометрическая ячейка.
- Мерные колбы емкостью 50 мл.
- Пипетки емкостью 5 и 10 мл.
- Раствор ионогенного ПАВ, например додецилсульфата натрия.
- 0,02 М раствор KCl (раствор готовят из дважды перекристаллизованной соли).

Предварительно определяют константу кондуктометрической ячейки. В ячейку наливают такой объем раствора KCl точно известной концентрации, чтобы электроды были полностью погружены в него. Ячейку помещают в термостат, термостатируют 4–5 мин, подключают электроды к клеммам кондуктометра и измеряют удельную электропроводность $\kappa_{\text{изм}}$ раствора KCl. Константу K рассчитывают по формуле

$$K = \kappa / \kappa_{\text{изм}}, \quad (4.11)$$

где κ – справочное значение удельной электропроводности раствора KCl при температуре опыта (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Значения удельной электропроводности 0,01 М раствора KCl при различных температурах

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\kappa, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\kappa, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 16 | 0,1173 | 21 | 0,1305 |
| 17 | 0,1199 | 22 | 0,1332 |
| 18 | 0,1225 | 23 | 0,1359 |
| 19 | 0,1251 | 24 | 0,1386 |
| 20 | 0,1278 | 25 | 0,1413 |

После измерения электропроводности раствора KCl ячейку многократно промывают дистиллированной водой.

Из исходного раствора ПАВ путем последовательного разбавления двое готовят 10 растворов.

Измеряют удельную электропроводность каждого раствора по методике, приведенной выше для раствора KCl. Удельную κ и эквива-

лентную λ электропроводности растворов рассчитывают по формулам

$$\kappa = K\kappa_{изм} \quad \text{и} \quad \lambda = \kappa / c, \quad (4.12)$$

где K – константа кондуктометрической ячейки; c – концентрация раствора ПАВ.

Результаты записывают в таблицу (табл. 4.2).

Таблица 4.2. *Результаты кондуктометрических измерений*

| $c_{ПАВ}$, экв/л | $\sqrt{c_{ПАВ}}$ | $\kappa_{изм}$, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ | κ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ | λ , $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{экв}$ |
|----------------------|------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| | | | | |

Строят графики зависимостей $\kappa = f(c_{ПАВ})$, $\lambda = f(\sqrt{c_{ПАВ}})$ и находят ККМ исследуемого ПАВ.

Вариант 2. Определение ККМ по изменению поверхностного натяжения растворов ПАВ

Для проведения работы необходимы:

- Прибор для определения поверхностного натяжения.
- Мерные колбы емкостью 50 мл.
- Пипетки емкостью 5 и 10 мл.
- Раствор ПАВ, например Triton X-100.

Готовят растворы ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора известной концентрации, как описано в варианте 1 работы. Поверхностное натяжение измеряют одним из методов, описанных в работе 1. Результаты измерений записывают в таблицу (табл. 4.3).

Таблица 4.3. *Результаты измерений поверхностного натяжения растворов ПАВ*

| $c_{ПАВ}$, моль/л | $\ln c$ | Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$ | σ , мДж/м ² |
|-----------------------|---------|---------------------------------------------------|-------------------------------|
| | | | |

По полученным данным строят график зависимости $\sigma = f(\ln c)$ и по излому кривой находят ККМ.

Работа 18. Исследование солюбилизующей способности растворов ПАВ

Цель работы: определение зависимости мольной солюбилизации маслорастворимого красителя от концентрации ПАВ; определение ККМ методом солюбилизации.

Солюбилизация нерастворимых или малорастворимых в воде веществ, например углеводов, спиртов, фенолов, красителей, заключается в растворении их во внутренней части (углеводородных ядрах) мицелл ПАВ. В результате солюбилизации вещество (солюбилизат) равномерно распределяется между мицеллами и водной фазой. Процесс солюбилизации в растворах ПАВ включает стадии растворения солюбилизата в воде, диффузии его молекул к поверхности мицелл и проникновения внутрь мицелл.

В зависимости от строения молекул ПАВ и солюбилизата возможен различный характер их включения в мицеллу. Неполлярные вещества (углеводороды) растворяются во внутренней углеводородной части прямых мицелл (рис. 4.7, *а*). Органические вещества, молекулы которых имеют дифильное строение, например спирты, встраиваются в такие мицеллы, как это схематически показано на рис. 4.7, *б*.

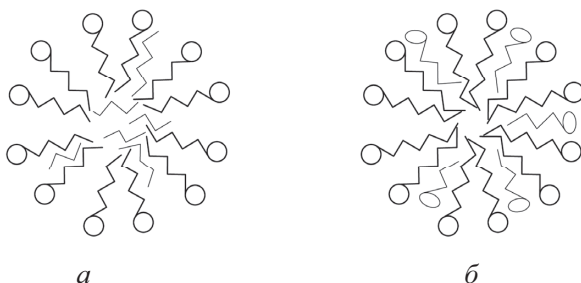


Рис. 4.7. Положение молекул неполярного (*а*) и полярного (*б*) солюбилизатов в прямых мицеллах

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и соответственно к увеличению их размеров. Процесс солюбилизации является медленным, равновесие может устанавливаться в течение нескольких суток. Перемешивание и повышение температуры ускоряют наступление равновесия. С ростом концентрации ПАВ солюбилизация растет, отражая перестройку мицелл в растворах, причем их насыщение солюбилизатом может не достигаться.

Контроль за солюбилизацией можно осуществлять различными методами. Рефрактометрический метод исследования солюбилизации основан на измерении показателя преломления растворов ПАВ в зависимости от содержания солюбилизуемого вещества в растворе. Показатель преломления увеличивается и достигает постоянного значения для раствора, насыщенного солюбилизатом. Появление избыточных количеств углеводорода в водном растворе приводит к образованию

эмульсии, поэтому резко возрастает мутность дисперсной системы. Это дает возможность контролировать солюбилизацию также турбидиметрическим методом.

Солюбилизирующую способность ПАВ часто оценивают с помощью олеофильных красителей (например, судан III, оранжевый ОТ). Такие красители, практически нерастворимые в воде, растворяются в гидрофобной части мицелл (в ядре), окрашивая раствор. Интенсивность окраски раствора тем выше, чем больше количество солюбилизированного красителя. Содержание солюбилизированного красителя определяют, измеряя оптическую плотность раствора. По оптической плотности с помощью калибровочного графика определяют количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора S . Мольную солюбилизирующую способность S_m данного раствора ПАВ рассчитывают как отношение полученного значения S к концентрации ПАВ:

$$S_m = S/c, \quad (4.13)$$

где c – концентрация ПАВ в растворе, моль/л.

По концентрационной зависимости оптической плотности растворов ПАВ с солюбилизированным красителем можно определить ККМ, экстраполируя начальный участок кривой до пересечения с осью концентрации.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Фотоэлектроколориметр.
- Конические колбы с пробками емкостью 50 мл.
- Мерная колба емкостью 50 мл.
- Воронки для фильтрования.
- Бюретки или градуированные пипетки.
- Фильтровальная бумага.
- Раствор ПАВ, например 0,2 М раствор олеата натрия.
- Краситель, например судан III.

В конических колбах готовят 6–8 растворов ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора. В каждый приготовленный раствор ПАВ вносят 5–10 мг красителя (количество на кончике скальпеля). Колбы закрывают пробками, смеси перемешивают интенсивным встряхиванием, выдерживают 40–60 мин и фильтруют через бумажный фильтр.

С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность каждого фильтрата, начиная с раствора минимальной концентрации, при определенной длине волны падающего света (например, для раствора с суданом III измерения проводят при длине волны 540 нм).

По калибровочной кривой [$D = f(c)$ для раствора красителя] находят мольную соллюбилизирующую способность S_m растворов ПАВ. Результаты исследования записывают в таблицу (табл. 4.4).

Для построения калибровочной кривой измеряют оптическую плотность растворов красителя (без ПАВ) в бензоле. Растворы готовят следующим образом. Точную навеску красителя (~10 мг) вносят в мерную колбу, приливают некоторое количество бензола, перемешивают и доводят объем раствора до метки бензолом. Из исходного раствора последовательным разбавлением готовят 5–6 растворов.

Таблица 4.4. *Результаты исследования соллюбизации красителя в зависимости от концентрации ПАВ*

| Концентрация раствора ПАВ, моль/л | Оптическая плотность D | D_{cp} | S_m |
|-----------------------------------|--------------------------|----------|-------|
| | | | |

Строят графики зависимости D и S_m от концентрации ПАВ. Определяют ККМ путем экстраполяции начальных участков зависимостей на ось концентраций.

Работа 19. Исследование влияния длины углеводородной цепи молекул ПАВ на термодинамические параметры адсорбции и мицеллообразования

Цель работы: установление взаимосвязи между поверхностными и объемными свойствами водных растворов солей карбоновых кислот; определение зависимости поверхностной активности и ККМ от длины углеводородного радикала ПАВ; исследование влияния электролитов на ККМ; расчет работы адсорбции и работы мицеллообразования.

Свойства коллоидных ПАВ, такие как поверхностная активность, адсорбционная способность и способность образовывать мицеллы, зависят от числа метиленовых групп в углеводородной цепи ПАВ, природы полярных групп. Так, в соответствии с правилом Дюкло – Траубе, при увеличении длины углеводородного радикала на одну метиленовую группу поверхностная активность ПАВ в водных растворах возрастает примерно в 3,2 раза. При этом можно легко показать, что поверхностная активность ПАВ определяется его адсорбционной способностью. Это следует, например, из уравнения, которое можно получить дифференцированием соотношения (1.34):

$$g = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) = RTK_F, \quad (4.14)$$

где $K_F = \exp \left(-\frac{\bar{\mu}^0 - \mu^0}{RT} \right)$ – константа уравнения Генри (1.27); $\bar{\mu}^0$ и μ^0 – химический потенциал молекул ПАВ в адсорбционном слое и в объеме раствора в стандартных состояниях соответственно.

После логарифмирования уравнения (4.14) с учетом выражения для K_F получаем соотношение, которое дает взаимосвязь между поверхностной активностью g и числом метиленовых групп n в углеводородной цепи ПАВ:

$$\ln g = \alpha + \frac{\mu^0 - \bar{\mu}^0}{RT} = \alpha + \frac{\varepsilon}{RT} \quad \text{или} \quad \ln g = \alpha + \frac{\phi n N_A}{RT}, \quad (4.15)$$

где α – константа при данной температуре; $\varepsilon = \mu^0 - \bar{\mu}^0$ – работа адсорбции; ϕ – вклад одного метиленового звена в работу адсорбции ПАВ.

Из уравнения (4.15) следует, что для водных растворов ($\varepsilon > 0$) с ростом длины углеводородного радикала молекул ПАВ работа адсорбции увеличивается и соответственно повышается их поверхностная активность.

Образование мицелл в растворах коллоидных ПАВ, как и адсорбция молекул ПАВ в поверхностном слое, протекает самопроизвольно. При концентрации ПАВ ниже ККМ энергия Гиббса системы уменьшается за счет адсорбции ПАВ на границе «раствор – воздух». Молекулы ПАВ адсорбируются вплоть до достижения предельной емкости адсорбционного слоя. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе снижение энергии Гиббса системы может достигаться только за счет структурных изменений в объеме раствора, т. е. путем образования мицелл в растворе.

Длина углеводородной цепи оказывает сильное влияние на мицеллообразование ПАВ в водных средах. Чем длиннее цепь, тем меньше растворимость в воде и тем больше оказывается выигрыш энергии в результате когезии углеводородных радикалов и, следовательно, меньше необходимая концентрация ПАВ в растворе для образования мицелл. В случае ионогенных ПАВ критическая концентрация мицеллообразования зависит также от сил электростатического отталкивания между ионизированными гидрофильными группами, поскольку сближение

этих групп в процессе мицеллообразования требует определенной затраты энергии на преодоление сил кулоновского отталкивания.

В равновесном мицеллярном растворе химические потенциалы ПАВ в объеме раствора и в мицелле равны. При наличии двойного электрического слоя у мицеллы ПАВ это условие можно выразить через равенство электрохимических потенциалов:

$$\mu^0 + RT \ln a = \mu_m^0 + RT \ln a_m + E = \mu_m^0 + RT \ln a_m + z_i F \phi_0, \quad (4.16)$$

где μ^0 и μ_m^0 – химический потенциал ПАВ соответственно в объемной фазе и в мицелле при стандартных состояниях; a и a_m – активность ПАВ соответственно в растворе и в мицеллах; E – работа заряджения; z_i – заряд иона; F – число Фарадея; ϕ_0 – электрический потенциал на поверхности мицеллы.

Для мицеллярных растворов неионогенных ПАВ работа заряджения $E \approx 0$. В растворах ионогенных ПАВ, например анионного, находящегося в растворе одно-одновалентного электролита, поверхность мицеллы сильно заряжена. В этом случае ϕ_0 может быть найдено с помощью уравнения Пуассона – Больцмана и соотношения, связывающего объемный и поверхностный заряды. В конечном виде взаимосвязь ϕ_0 с концентрацией противоионов (катионов) в объеме раствора c_{oi} выражается уравнением

$$\phi_0 = \frac{RT}{F} \left[\ln \left(\frac{q^2}{2\epsilon\epsilon_0 RT} \right) - \ln c_{oi} \right], \quad (4.17)$$

где q – поверхностная плотность заряда мицеллы.

Уравнение (4.17) позволяет рассчитать потенциал ϕ_0 , а следовательно, и E , при условии, что все противоионы находятся в диффузном слое. Поскольку в реальной дисперсной системе часть противоионов находится в плотном слое (слое Гельмгольца), то для учета этого при расчете работы заряджения E следует ввести поправочный коэффициент β (как правило, $\beta < 1$):

$$E = \beta z_i F \phi_0. \quad (4.18)$$

Тогда, согласно уравнению (4.17), имеем

$$E = \beta RT \left[\ln \left(\frac{q^2}{2\epsilon\epsilon_0 RT} \right) - \ln c_{oi} \right]. \quad (4.19)$$

Подставляя полученное значение E в уравнение (4.16) и принимая, что $a = KKM$ и $a_m = 1$, находим для мицеллярного раствора ПАВ:

$$\ln KKM = \frac{\mu_m^0 - \mu^0}{RT} + \beta \ln \left(\frac{q^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 RT} \right) - \beta \ln c_{oi} . \quad (4.20)$$

Следовательно, зависимость ККМ от концентрации электролита для данного ПАВ приближенно можно выразить следующим уравнением:

$$\ln KKM = -\beta \ln c_{oi} + K , \quad (4.21)$$

где K – постоянная для мицеллярного раствора данного ПАВ.

В отсутствие электролита $c_{oi} = KKM$. Поэтому

$$\ln KMM = -\frac{\varepsilon'}{RT} \left(\frac{1}{1+\beta} \right) + K' , \quad (4.22)$$

где $\varepsilon' = \mu^0 - \mu_m^0$ – работа мицеллообразования, равная работе по переносу 1 моль углеводородных радикалов молекул ПАВ из мицеллы в объем раствора; K' – постоянная.

С учетом зависимости ε' от длины углеводородного радикала уравнение (4.22) принимает вид

$$\ln KKM = -\frac{\varphi' n N_A}{RT} \left(\frac{1}{1+\beta} \right) + K' , \quad (4.23)$$

где φ' – вклад одной CH_2 -группы в работу мицеллообразования ПАВ.

Из уравнений (4.22) и (4.23) следует, что для определения работы мицеллообразования необходимо знать поправочный коэффициент β . Его находят по результатам исследования влияния концентрации противоионов на ККМ.

Поверхностное натяжение растворов коллоидных ПАВ линейно уменьшается в области малых концентраций вплоть до ККМ (до $\sigma = \sigma_{KKM}$), оставаясь далее постоянным. Поэтому поверхностная активность в этом случае может быть рассчитана как

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{KKM}}{KKM} = \frac{\text{const}}{KKM} \quad (4.24)$$

или

$$\ln KKM = \text{const} - \ln g . \quad (4.25)$$

Используя соотношение (4.24), для гомологического ряда ПАВ можно записать

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \frac{KKM_n}{KKM_{n+1}} . \quad (4.26)$$

Соотношения (4.15), (4.23) и (4.25), (4.26) указывают на наличие однозначной взаимосвязи между объемными и поверхностными свойствами растворов коллоидных ПАВ.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Прибор для измерения поверхностного натяжения.
- Конические колбы емкостью 50 и 250 мл.
- Мерные колбы емкостью 100 мл.
- ПАВ: лаурат натрия $C_{11}H_{23}COONa$, пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$, миристетат натрия $C_{13}H_{27}COONa$.
- 0,025 *М* раствор карбоната натрия.
- 0,25 *М* раствор хлорида натрия.

Часть 1. Определение поверхностной активности и работы адсорбции для гомологического ряда ПАВ

Готовят исходные растворы ПАВ (по 100 мл) следующих концентраций: лаурат натрия – 0,05 *М*; миристетат натрия – 0,006 *М*; пальмитат натрия – 0,002 *М*. Для этого навески ПАВ вносят в конические колбы емкостью 250 мл, наливают по 20 мл 0,025 *М* раствора Na_2CO_3 и 70 мл воды. Смеси нагревают (не доводя до кипения) для растворения ПАВ и затем охлаждают до комнатной температуры. Переливают в мерные колбы емкостью 100 мл и доводят объем растворов до метки.

В шесть колб емкостью 50 мл наливают указанные в таблице 4.5 объемы приготовленных растворов ПАВ и общий объем проб доводят водой до 20 мл (за исключением пробы в шестой колбе).

Таблица 4.5. Объемы исходных растворов ПАВ

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|-----|---|---|---|----|----|
| Объем исходного раствора (мл) | | | | | | |
| лаурата натрия | 1 | 2 | 5 | 9 | 14 | 20 |
| миристетата натрия | 0,5 | 1 | 3 | 6 | 12 | 20 |
| пальмитата натрия | 1 | 2 | 4 | 7 | 12 | 20 |

Измеряют поверхностное натяжение всех приготовленных растворов ПАВ (методику определения σ см. в работе 1). По полученным данным строят графики зависимости $\sigma = f(\ln c_{ПАВ})$ для каждого гомолога и по ним находят *ККМ* и $\sigma_{ККМ}$ (см. рис. 4.6). По формуле (4.24) рассчиты-

вают поверхностную активность исследованных ПАВ. Полученные данные записывают в табл. 4.6.

Рассчитывают соотношения между поверхностными активностями и KKM в данном гомологическом ряду согласно формуле (4.26).

Строят график в координатах $\ln g - n$. По тангенсу угла наклона полученной прямой рассчитывают значение ϕ (см. уравнение (4.15)) и вычисляют работу адсорбции для каждого ПАВ ($\varepsilon = \phi n N_A$).

Таблица 4.6. *Результаты исследования коллоидно-химических свойств растворов ПАВ*

| ПАВ | Число метиленовых групп | $\ln KKM$ | KKM , моль/л | σ_{KKM} , Дж/м ² | g |
|------------------|-------------------------|-----------|----------------|------------------------------------|-----|
| Лаурат натрия | | | | | |
| Миристат натрия | | | | | |
| Пальмитат натрия | | | | | |

Часть 2. Определение работы мицеллообразования для гомологического ряда ПАВ

Готовят 50 мл исходного раствора лаурата натрия концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (для растворения ПАВ колбу нагревают до 60–80°C). В двенадцать колб емкостью 50 мл каждая отбирают указанные в табл. 4.7 объемы приготовленного раствора ПАВ.

Таблица 4.7. *Объемы исходного раствора ПАВ для приготовления образцов*

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объем исходного раствора лаурата натрия, мл | | | | | | |
| I серия | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,5 | 5,0 |
| II серия | 0,2 | 0,5 | 0,7 | 1,0 | 2,0 | 4,0 |

Затем в колбы вводят такое количество NaCl, чтобы во всех растворах суммарная концентрация c_{oi} ионов Na^+ оставалась постоянной: для I серии растворов $c_{oi} = 0,1$ моль/л, для II серии растворов $c_{oi} = 0,2$ моль/л. Объем всех проб доводят водой до 20 мл.

Объем вводимого раствора хлорида натрия рассчитывают по формуле

$$V_{NaCl} = \frac{20(c_{0i} - c_{ПАВ})}{c_{NaCl}}, \quad (4.27)$$

где c_{0i} – суммарная концентрация ионов натрия в растворе ПАВ; c_{NaCl} – концентрация исходного раствора $NaCl$.

Измеряют поверхностное натяжение всех приготовленных растворов (см. описание работы 1). Строят графики зависимости $\sigma = f(\ln c_{ПАВ})$ и находят KKM при различных концентрациях противоионов Na^+ . Полученные данные записывают в табл. 4.8. Поскольку в отсутствие посторонних электролитов $c_{0i} = KKM$, в таблицу включают также данные определения KKM , полученные без введения хлорида натрия (часть 1 работы).

Таблица 4.8. Результаты исследования влияния концентрации противоионов на KKM

| Концентрация Na^+ , моль/л | $\ln c_{0i}$ | $\ln KKM$ | KKM , моль/л |
|---------------------------------|--------------|-----------|-------------------|
| | | | |

По данным табл. 4.8 строят график зависимости $\ln KKM = f(\ln c_{0i})$. По тангенсу угла наклона полученной прямой рассчитывают поправочный коэффициент β (см. уравнение (4.21)). По результатам, полученным в части 1 (см. табл. 4.6), строят график в координатах $\ln KKM - n$. В соответствии с уравнением (4.23) тангенс угла наклона этой зависимости равен

$$\operatorname{tg} \gamma = -\frac{\phi' N_A}{RT} \left(\frac{1}{1 + \beta} \right).$$

По тангенсу угла наклона $\operatorname{tg} \gamma$ находят значения ϕ' и работу мицеллообразования ($\varepsilon' = \phi' n N_A$). Сравнивают полученные значения работ адсорбции ε и мицеллообразования ε' .

Работа 20. Адсорбционное титрование латексов

Цель работы: определение степени адсорбционной насыщенности поверхности латексных частиц ПАВ, площади, занимаемой молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, и удельной поверхности дисперсной системы.

Способность коллоидных ПАВ образовывать мицеллы при их малой концентрации в растворе лежит в основе часто применяемого на практике метода адсорбционного титрования латексов. Этот метод ис-

пользуется для определения таких важнейших характеристик латексов, как степень адсорбционной насыщенности поверхности частиц θ_i , их размеров, площади, занимаемой одной молекулой ПАВ при образовании насыщенного адсорбционного слоя s_0 , а также удельной поверхности системы $s_{уд}$.

Метод адсорбционного титрования латексов состоит в следующем. В латекс, на поверхности частиц которого уже содержится определенное количество стабилизатора (ПАВ), дополнительно вводят ПАВ. Молекулы ПАВ адсорбируются на гидрофобных участках поверхности полимерных частиц. Концентрация же свободного стабилизатора в водной фазе вследствие его высокой поверхностной активности ничтожно мала и значительно меньше концентрации, при которой образуются мицеллы. Адсорбция ПАВ на латексных частицах, как правило, носит мономолекулярный характер. После образования насыщенного адсорбционного слоя дальнейшее добавление ПАВ приводит к ассоциации молекул или ионов в водной фазе латекса. Этому отвечает перегиб на кривых адсорбционного титрования, например кривых зависимостей поверхностного натяжения или удельной электропроводности от объема вводимого в латекс раствора ПАВ (рис. 4.8).

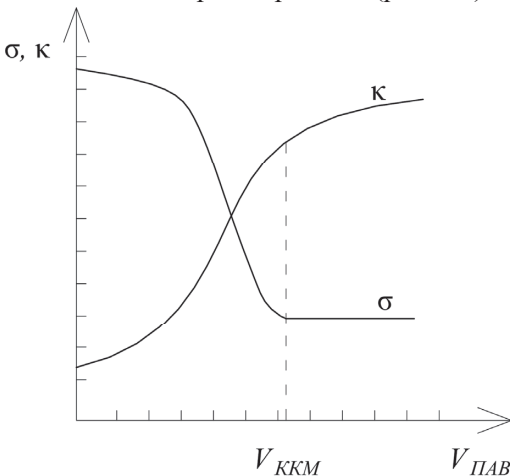


Рис. 4.8. Зависимости поверхностного натяжения σ и удельной электропроводности κ латекса от объема вводимого раствора ПАВ

Степень адсорбционной насыщенности поверхности латексных частиц θ_i характеризует среднюю плотность упаковки молекул ПАВ в адсорбционных слоях. От нее во многом зависит устойчивость латексов к коагуляции, поведение их при хранении и в процессе переработки в изделия. Степень адсорбционной насыщенности поверхности частиц латекса определяется как

$$\theta_i = \frac{A_i}{A_\infty} = \frac{A_i}{A_i + A_{ad}}, \quad (4.28)$$

где A_i – количество (моль) ПАВ в исходном латексе, приходящееся на единицу массы (г) полимера; A_∞ – общее количество ПАВ (моль), необходимое для образования насыщенного адсорбционного слоя на поверхности частиц, отнесенное к единице массы (г) полимера; A_{ad} – количество (моль) стабилизатора, адсорбированное единицей массы (г) дисперсной фазы в процессе титрования.

Следовательно, для нахождения степени адсорбционной насыщенности латексов необходимо знать две величины: A_i и A_{ad} , которые определяются экспериментально. Значение A_i определяют колориметрическим или кондуктометрическим методом, A_{ad} находят путем адсорбционного титрования латексов.

Необходимо учитывать, что при титровании на поверхности латексных частиц адсорбируется не все количество введенного ПАВ, определенная часть ПАВ остается в водной фазе латекса и в конечной точке титрования (соответствует точке перегиба на кривой адсорбционного титрования) содержание его достигает ККМ. Поэтому при определении значения A_{ad} из общего израсходованного объема стабилизатора следует вычесть количество ПАВ, добавленное в водную фазу латекса до достижения ККМ.

Зная общее количество ПАВ, необходимое для образования насыщенного мономолекулярного слоя на поверхности полимерных частиц, т. е. $(A_i + A_{ad})$, можно рассчитать также удельную поверхность латекса $s_{уд}$. Для этого независимым методом находят величину s_0 (площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое). Значение $s_{уд}$ вычисляют по формуле

$$s_{уд} = (A_i + A_{ad}) s_0 N_A. \quad (4.29)$$

Для систем, содержащих частицы сферической формы, удельная поверхность $s_{уд}$ равна

$$s_{уд} = \frac{6}{\bar{d}_s \rho}, \quad (4.30)$$

где \bar{d}_s – среднеповерхностный диаметр частиц (см. 2 главу); ρ – плотность вещества, составляющего дисперсные частицы.

Зная $s_{уд}$ и s_0 , можно рассчитать средний диаметр латексных частиц:

$$\bar{d}_s = \frac{6}{\rho s_0 N_A (A_i + A_{ad})}. \quad (4.31)$$

Если средний диаметр полимерных частиц \bar{d}_s найден независимым методом, например турбидиметрическим, то уравнение (4.31) позволяет рассчитать величину s_0 по данным адсорбционного титрования.

Обычно при определении величины A_{ad} для учета ПАВ, введенного при титровании, но оставшегося в водной фазе, проводят титрование нескольких образцов латекса с различной концентрацией полимера. По точкам перегиба на кривых адсорбционного титрования находят объем $V_{ккм}$ (см. рис. 4.8). По значениям $V_{ккм}$ определяют количество ПАВ, адсорбировавшегося на частицах латекса A_{ad} . Для этого используют уравнение материального баланса перераспределения стабилизатора при смешении исходного раствора ПАВ с образцом латекса:

$$V_{ккм}c_{ПАВ} = A_{ad}V_{слат} + V \cdot ККМ \quad \text{или} \quad \frac{V_{ккм}c_{ПАВ}}{V} = A_{ad}c_{слат} + ККМ, \quad (4.32)$$

где $c_{ПАВ}$ – концентрация ПАВ в растворе, используемом при титровании; $c_{слат}$ – концентрация полимера в данной серии образцов латекса; V – объем образцов латекса.

Согласно уравнению (4.32), величина A_{ad} определяется как тангенс угла наклона прямой на графике зависимости $V_{ккм}c_{ПАВ}/V$ от $c_{слат}$, а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, соответствует значению $ККМ$ данного ПАВ. Последнее справедливо лишь тогда, когда исходный латекс не содержит свободного стабилизатора. В остальных случаях приведенный способ определения $ККМ$ не является достаточно строгим.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Установка для измерения поверхностного натяжения или кондуктометр с ячейкой для измерения электропроводности.
- Термостат.
- Фотоэлектроколориметр.
- рН-метр.
- Конические колбы емкостью 50 и 200 мл.
- Пипетки емкостью 1 и 10 мл.
- Полистирольный латекс.
- Раствор ПАВ, например, 0,1 М раствор олеата натрия.
- 0,1 М раствор гидроксида натрия.

Предварительно определяют диаметр частиц латекса. Для этого измеряют оптическую плотность исходного латекса при различных длинах волны падающего света с помощью фотоэлектроколориметра (методику измерения и расчета диаметра частиц см. в работе 13).

Приготавливают три образца латекса с концентрацией дисперсной

фазы 5, 10 и 15 % (мас.) объемом 120 мл каждый. Доводят pH приготовленных образцов до значений 9–10, для чего в них вводят по каплям 0,1 М раствор NaOH (pH контролируют с помощью pH-метра).

Из полученных образцов готовят три серии образцов латекса с различным содержанием ПАВ. Для этого берут 30 колб емкостью 50 мл (по 10 для каждой серии), нумеруют их и в каждую колбу с помощью пипетки вносят по 10 мл латекса, а затем вводят раствор ПАВ в объемах $V_{\text{ПАВ}}$, указанных в табл. 4.9.

Таблица 4.9. *Объемы раствора ПАВ, добавляемых в образцы латекса*

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------------------------------|---|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объем раствора ПАВ, добавляемый в латекс, мл | | | | | | | | | | |
| I серия образцов (5%-ный латекс) | 0 | 0,25 | 0,50 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |
| II серия образцов (10%-ный латекс) | 0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 |
| III серия образцов (15%-ный латекс) | 0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 |

Объем образцов во всех колбах доводят дистиллированной водой до постоянного значения $V = 20$ мл и выдерживают их 30 – 40 мин для установления адсорбционного равновесия. После этого измеряют поверхностное натяжение σ или удельную электропроводность к латексов. Если в качестве стабилизатора латексных частиц применены ионогенные ПАВ, предпочтительнее кондуктометрический метод, поскольку он позволяет более точно определять точку излома на кривых титрования.

Методика измерения σ приведена в лабораторной работе 1, методика кондуктометрических измерений – в работе 19. Для каждого образца латекса измерение величины σ или k проводят не менее трех раз и рассчитывают среднее значение параметра. Полученные данные записывают в таблицу (табл. 4.10).

Для каждой серии латексов строят кривые титрования $k = f(V_{\text{ПАВ}})$ или $\sigma = f(V_{\text{ПАВ}})$ и по ним находят значения $V_{\text{ККМ}}$ при различных концентрациях полимера в латексе $c_{\text{лат}}$. Затем строят график в координатах $V_{\text{ККМ}} c_{\text{ПАВ}} / V - c_{\text{лат}}$ и определяют $A_{\text{ад}}$ (при построении графика $c_{\text{лат}}$ выражают в г/л, а $c_{\text{ПАВ}}$ – в моль/л).

Таблица 4.10. *Результаты адсорбционного титрования латексов*

| Но- мер кол- бы | I серия образцов (5%-ный латекс) | | | II серия образцов (10%-ный латекс) | | | III серия образцов (15%-ный латекс) | | |
|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|
| | σ , Дж/м ² | κ , См·м ⁻¹ | Среднее значе- ние σ или κ | σ , Дж/м ² | κ , См·м ⁻¹ | Среднее значе- ние σ или κ | σ , Дж/м ² | κ , См·м ⁻¹ | Среднее значе- ние σ или κ |
| | | | | | | | | | |

По формулам (4.28)–(4.31) рассчитывают степень адсорбционной насыщенности латексных частиц θ_i , площадь s_0 , приходящуюся на одну молекулу стабилизатора в насыщенном адсорбционном слое, и удельную поверхность системы $s_{уд}$. Необходимые для расчета значения A_i и ρ получают от преподавателя.

Работа 21. Определение молярной массы полимеров и мицеллярной массы ПАВ нефелометрическим методом

Цель работы: определение молярной массы полимера и второго вириального коэффициента; определение мицеллярной массы ПАВ и числа агрегации.

Нефелометрия – оптический метод исследования, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного системой. Этот метод является более точным и высокочувствительным по сравнению с турбидиметрией. Исследование растворов полимеров методом нефелометрии позволяет определить не только их молярную массу и размеры макромолекул, но и параметры взаимодействия между полимером и растворителем, параметры гибкости цепи и другие характеристики макромолекул в растворе.

Рассеяние света дисперсными системами, содержащими сферические, не поглощающие свет частицы, описывается теорией Рэля (см. главу 2). Уравнение Рэля (2.36) обычно применяют для определения размеров частиц или их концентрации в системе. Однако если каждая рассеивающая свет частица состоит всего из одной молекулы, как это имеет место в разбавленных и неассоциированных растворах полимерных веществ, то с его помощью можно определить и молярную массу полимера M . В этом случае уравнение Рэля принимает вид

$$\tau = K \frac{cM}{\lambda^4 \rho_2^2 N_A}, \quad (4.33)$$

где K – константа, зависящая от показателей преломления раствора n и растворителя n_0 ; c – массовая концентрация раствора; ρ_2 – плотность частиц; N_A – число Авогадро.

Уравнение (4.33) может быть использовано для определения молярной массы лишь некоторых полимерных веществ например низкомолекулярных белков в растворах электролитов. Для большинства же полимерных растворов эта формула дает большие погрешности при расчете M . Это связано, прежде всего, с тем, что в теории Рэля рассматриваются плотные и оптически изотропные частицы, электрические диполи которых распространяют свет в одной и той же фазе, т.е. системы, в которых интенсивность рассеянного света частицей равна сумме интенсивностей светорассеяния всеми ее диполями. В растворах полимеров это условие, как правило, не выполняется, поскольку клубки макромолекул всегда содержат какое-то количество низкомолекулярной жидкости. В связи с этим для расчетов молярных масс полимеров по данным рассеяния света в основном используют уравнение Дебая.

В основе метода Дебая лежит подход, примененный Эйнштейном при описании рассеяния света гомогенными системами. Эйнштейн принимал, что светорассеяние жидкостями и растворами обуславливается флуктуациями плотности и концентрации вещества. В растворах рассеяние света, связанное с флуктуациями плотности, намного меньше, чем рассеяние, возникающее за счет флуктуаций концентрации растворенного вещества. Поэтому при расчете интенсивности рассеянного света в них рассматривается только второе явление. Согласно Эйнштейну, количество оптических неоднородностей, образующихся в растворах вследствие флуктуаций концентрации, определяется соотношением энергии, необходимой для возникновения этих флуктуаций, и энергии теплового движения молекул. Флуктуации концентрации и оптической плотности в растворах по Эйнштейну рассчитываются через изменение осмотического давления π .

Дебай использовал эти представления для разбавленных растворов гибкоцепных полимеров, принимая, что в них рассеивающими центрами (оптическими неоднородностями) являются сами макромолекулы – молекулярные клубки. В отсутствие их взаимодействия, согласно Дебаю:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2c, \quad (4.34)$$

где H – константа для данной системы «полимер – растворитель»; τ – мутность; A_2 – второй вириальный коэффициент.

Для неполяризованного (естественного) падающего света константа H равна

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 [(n - n_0)/c]^2}{3\lambda_{\text{вак}}^4 N_A}, \quad (4.35)$$

где n и n_0 – показатели преломления соответственно раствора и растворителя; $\lambda_{\text{вак}}$ – длина волны света в вакууме.

В сильно разбавленных растворах разность показателей преломления $n - n_0$ пропорциональна концентрации растворенного вещества. В связи с этим концентрационный градиент показателя преломления dn/dc Дебай заменил на инкремент показателя преломления

$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)$. Поскольку в теории Эйнштейна интенсивность рассеянного

света I_θ , обусловленного флуктуациями концентрации растворенного вещества, определяется как разность между интенсивностью света $I_{\theta(\text{общ})}$, рассеянного раствором, и интенсивностью света $I_{\theta(0)}$, рассеянного чистым растворителем, то в уравнении Дебая (4.34) мутность τ определяется как

$$\tau = \tau_{\text{общ}} - \tau_0, \quad (4.36)$$

где $\tau_{\text{общ}}$ и τ_0 – мутности раствора и растворителя соответственно.

Согласно уравнению (4.34), зависимость Hc/τ от концентрации раствора в области малых значений концентрации графически выражается прямой линией. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, соответствует величине, обратной молярной массе полимера M (ее среднемассовому значению). Тангенс угла наклона прямой отражает термодинамическое сродство между полимером и растворителем, которое в данном случае характеризуется величиной второго вириального коэффициента A_2 . Таким образом, метод Дебая является абсолютным и не требует калибровки. Для нахождения молярной массы полимеров этим методом достаточно получить концентрационную зависимость мутности τ раствора и рассчитать величину константы H . Для этого дополнительно требуется измерить величины показателей преломления растворителя n_0 и растворов n в области малых концентраций и найти по ним значения инкремента показателя преломления. Для определения этих параметров предпочтительнее использовать интерферометр или дифференциальный рефрактометр. Значения показателя преломления n_0

и инкремента показателя преломления $(n-n_0)/c$ для некоторых систем «полимер – растворитель» приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11. *Показатель преломления некоторых растворителей n_0 и $(n-n_0)/c$ для систем «полимер – растворитель» при $\lambda_{\text{вак}} = 546 \text{ нм}$*

| Система «полимер – растворитель» | n_0 | $(n-n_0)/c, \text{ см}^3/\text{г}$ |
|----------------------------------|-------|------------------------------------|
| Полистирол – бензол | 1,498 | 0,106 |
| Полистирол – толуол | 1,494 | 0,109 |
| Полиметилметакрилат – ацетон | 1,357 | 0,134 |
| Поливинилацетат – ацетон | 1,357 | 0,104 |
| Поливиниловый спирт – вода | 1,330 | 0,170 |

Необходимо отметить, что уравнение Дебая применимо только для сильно разбавленных растворов полимеров, когда $c < 0,1\%$. При этом оно выполняется только в том случае, если размеры макромолекулярных клубков не превышают $(1/20)\lambda$. При больших размерах рассеивающих частиц в них возникает внутримолекулярная интерференция и суммарная интенсивность светорассеяния системой уменьшается. В результате при расчете по уравнению (4.34) получаются заниженные значения молярной массы. Для определения истинных значений M в таких системах необходимо учесть зависимость интенсивности рассеянного света от угла θ и в уравнение Дебая ввести соответствующую поправку.

Метод Дебая может быть применен также к растворам ПАВ, содержащим мицеллы, если они являются рэлеевскими частицами и раствор достаточно разбавленный. В этом случае уравнение Дебая принимает следующий вид:

$$\frac{H(c - KKM)}{\tau - \tau_{KKM}} = \frac{1}{M_{\text{миц}}} + 2A_2(c - KKM), \quad (4.37)$$

где τ и τ_{KKM} – мутность раствора и мутность его при ККМ соответственно; $M_{\text{миц}}$ – мицеллярная масса ПАВ.

С помощью уравнения (4.37) можно найти такие важнейшие характеристики поверхностно-активного вещества, как мицеллярная масса $M_{\text{миц}}$ и вириальный коэффициент A_2 , позволяющий оценить взаимодействие мицелл с растворителем. Значение $M_{\text{миц}}$ определяется как величина, обратная отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат на графике зависимости $H(c - KKM)/(\tau - \tau_{KKM}) = f(c - KKM)$. При известной молярной массе M поверхностно-активного вещества по значению $M_{\text{миц}}$ можно рассчитать также число агрегации $m = M_{\text{миц}}/M$.

При определении молекулярных характеристик методом светорас-

сеяния следует обращать особое внимание на очистку исследуемых растворов. Поскольку интенсивность рассеянного света пропорциональна кубу размера частиц (при их постоянной объемной концентрации), наличие посторонних частиц больших размеров может вызвать значительные погрешности при обработке экспериментальных данных. Обычно очистку растворов проводят фильтрованием или центрифугированием.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Часть 1. Определение молярной массы полимеров

Для проведения работы необходимы:

- Нефелометр.
- Пипетки емкостью 5 и 10 мл.
- Раствор полимера, например полиметилметакрилата в ацетоне или поливинилового спирта в воде.
- Растворитель.

В работе используют предварительно обеспыленные растворитель и исходный раствор полимера. Мутность исследуемых систем определяют с помощью нефелометра. Вначале измеряют мутность растворителя τ_0 . Для этого в измерительную кварцевую кювету наливают 20 мл растворителя, кювету закрывают стеклянной крышкой, термостатируют и проводят измерения его мутности не менее пяти раз. Измерения осуществляют при длине волны падающего света λ , указанной преподавателем. По полученным данным находят среднюю величину мутности растворителя τ_0 .

Аналогичным образом определяют мутность $\tau_{\text{общ}}$ исходного раствора полимера (объем раствора в кювете также составляет 20 мл). Затем из кюветы пипеткой отбирают 5 мл раствора и добавляют такой же объем обеспыленного растворителя (для отбора раствора и внесения растворителя используют отдельные пипетки). Раствор перемешивают путем осторожного покачивания кюветы и после термостатирования определяют его мутность. Таким образом проводят 8–10 операций по разбавлению растворов и измерению их мутности.

Для определения значений M и A_2 вычисляют избыточную мутность растворов, которую находят как разность мутности раствора $\tau_{\text{общ}}$ и мутности растворителя τ_0 (см. уравнение (4.36)), затем по уравнению (4.35) рассчитывают константу H . Для каждой концентрации раствора полимера рассчитывают величину Hc/τ .

Экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 4.12.

Таблица 4.12. *Экспериментальные и расчетные данные для определения молярной массы полимера и второго вириального коэффициента нефелометрическим методом*

| Концентрация раствора c , г/см ³ | Мутность, м ⁻¹ | | | | | $\bar{\tau}$, м ⁻¹ | Избыточная мутность $\tau_{изб} = \bar{\tau} - \bar{\tau}_0$, м ⁻¹ | $\frac{Hc}{\tau_{изб}}$ |
|-----------------------------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| | τ_1 | τ_2 | τ_3 | τ_4 | τ_5 | | | |
| | | | | | | | | |

Строят график зависимости $Hc/\tau = f(c)$ и по нему находят молярную массу полимера как величину, обратную отрезку, отсекаемому на оси ординат, и второй вириальный коэффициент по тангенсу угла наклона прямой (см. уравнение (4.34)).

Часть 2. Определение мицеллярной массы ПАВ

Для проведения работы необходимы:

- Нефелометр
- Пипетки емкостью 5 и 10 мл.
- Водный раствор ПАВ, например додецилсульфата натрия.
- Обеспыленная вода.

При проведении работы и для приготовления исходных растворов ПАВ используют предварительно обеспыленную воду. Определяют мутность растворителя и растворов ПАВ в соответствии с указаниями, данными в части 1 работы. Значения KKM и τ_{KKM} указываются преподавателем или определяются экспериментально.

По формуле (4.35) вычисляют константу H (значения n_0 и $(n-n_0)/c$ определяются экспериментально при помощи интерферометра). Экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 4.13.

Таблица 4.13. *Экспериментальные и расчетные данные для определения мицеллярной массы ПАВ нефелометрическим методом*

| Концентрация раствора c , г/см ³ | Мутность, м ⁻¹ | | | | | $\bar{\tau}$, м ⁻¹ | Избыточная мутность $\tau_{изб} = \bar{\tau} - \bar{\tau}_0$, м ⁻¹ | $\frac{H(c - KKM)}{\tau_{изб} - \tau_{KKM}}$ |
|-----------------------------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | τ_1 | τ_2 | τ_3 | τ_4 | τ_5 | | | |
| | | | | | | | | |

По данным таблицы 4.13 строят график зависимости $H(c - KKM) / (\tau_{изб} - \tau_{KKM}) = f(c - KKM)$ и, экстраполируя прямую до пересечения с осью ординат, находят мицеллярную массу M_m как вели-

чину, обратную отрезку, отсекаемому на оси ординат (см. уравнение (4.37)). Рассчитывают число агрегации m исследуемого ПАВ.

Работа 22. Исследование растворов амфотерных полиэлектролитов

Цель работы: определение изоэлектрической точки амфотерного полиэлектролита по зависимости вязкости и мутности его раствора от pH среды.

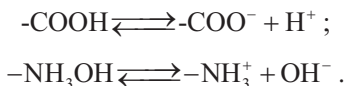
Полиэлектролиты (ПЭ) благодаря наличию в молекулах ионогенных групп способны диссоциировать в воде и других полярных растворителях. Поэтому конформации молекул ПЭ и степень набухания их клубков зависят не только от обычного осмотического проникновения внутрь последних молекул растворителя, но и от электростатического взаимодействия заряженных групп полииона. Степень диссоциации полимерных электролитов определяется природой ионогенных групп, pH и ионным составом растворов.

При увеличении степени диссоциации возрастает электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп макромолекул ПЭ и их клубки, разворачиваясь, стремятся принять конформацию стержня. В результате этого увеличивается эффективный размер макромолекул и существенно изменяются физико-химические свойства растворов, например возрастает их вязкость, уменьшается интенсивность светорассеяния. При уменьшении степени диссоциации макромолекулы, наоборот, сворачиваются, принимая конформации, отвечающие максимальному значению энтропии. Если pH раствора поддерживают постоянным, то в результате электростатического взаимодействия ионизированной части полярных групп и теплового движения устанавливаются определенные конформации молекул ПЭ. Состояние равновесия их зависит от величины заряда полииона, температуры, концентрации и ионной силы раствора.

В случае амфотерных ПЭ при изменении pH растворов может изменяться не только величина, но и знак заряда полиионов. Поэтому для них зависимости свойств растворов от pH имеют более сложный вид: с минимумом или максимумом в изоэлектрической точке (ИЭТ) и с еще двумя экстремумами в кислой и щелочной областях pH. Такой вид, например, имеют зависимости относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) и мутности (τ) 0,5–1,0%-ных растворов желатины от pH среды.

Желатина представляет собой продукт переработки коллагена – распространенного в природе белкового вещества. В молекулах жела-

тины содержатся как кислотные (карбоксильные), так и основные (амино) группы. Поэтому в водных растворах желатина проявляет свойства, присущие амфотерным полиэлектролитам, т.е. происходит ионизация кислотных и основных групп:



Степень диссоциации ионогенных групп желатины зависит от pH среды и ионной силы раствора. В более кислой среде (относительно изоэлектрической точки), например в присутствии HCl, диссоциация карбоксильных групп подавлена и полиионы содержат в основном положительно заряженные группы $-\text{RNH}_3^+$. В слабокислой среде с увеличением содержания в растворе HCl степень диссоциации аминогрупп повышается. В результате электростатическое отталкивание групп $-\text{RNH}_3^+$ возрастает и молекулярные клубки полиамфолита разворачиваются. Это сопровождается увеличением вязкости и уменьшением мутности раствора. При значительном содержании HCl (при $\text{pH} < 2,5$) степень диссоциации основных групп в результате образования солевой формы RNH_3Cl , наоборот, понижается и, как следствие, эффективные размеры полиионов уменьшаются.

Такие же конформационные превращения молекул желатины происходят и в щелочных средах, только в этом случае преобладает процесс диссоциации кислотных групп и полиионы приобретают отрицательный заряд. В слабощелочных средах электростатическое взаимодействие групп RCOO^- приводит к увеличению эффективных размеров полиионов. При значительном повышении щелочности (при $\text{pH} > 10,5-11,0$), так же как и в сильнокислых средах, количество заряженных групп в макромолекулах вследствие образования ионных пар (RCOONa) уменьшается. Поэтому молекулы желатины снова сворачиваются в более плотные клубки.

В области промежуточных значений pH макромолекулы желатины также имеют форму клубков. В изоэлектрической точке, когда число диссоциированных основных и кислотных групп становится одинаковым, суммарный заряд полиионов равен нулю и желатина ведет себя как неионогенный полимер. В этом состоянии полиионов раствор обладает максимальной мутностью и минимальной вязкостью. ИЭТ является важнейшей электрохимической константой полиамфолитов. Ее можно определить путем потенциометрического титрования или по данным электрофоретических исследований растворов при различных значени-

ях рН. В изоэлектрической точке электрофоретическая подвижность полиионов равна нулю. ИЭТ можно найти также по зависимости от рН любого свойства растворов полиамфолита, связанного с формой и размерами макромолекул, например осмотического давления, светорассеяния, вязкости и др. На этих зависимостях в ИЭТ наблюдается четко выраженный экстремум.

Белки являются более сильными кислотами, чем основаниями. Поэтому для достижения ИЭТ в их растворы необходимо ввести некоторое количество кислоты, подавляющее избыточную диссоциацию кислотных групп. Изоэлектрическое состояние в растворах желатины устанавливается при значениях рН от 4,8 до 5,1.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Вариант 1. Определение изоэлектрической точки полиамфолита по зависимости относительной вязкости его раствора от рН среды

Для проведения работы необходимы:

- Установка для измерения вязкости.
- Секундомер.
- рН-метр.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Пипетки емкостью 10 мл.
- 1,5%-ный (мас.) раствор желатины.
- 0,05 М соляная кислота.
- 0,01 М раствор гидроксида калия.

В пронумерованные колбы вносят пипеткой по 10 мл охлажденной до комнатной температуры и отфильтрованного раствора желатины. После этого в колбы добавляют растворы соляной кислоты, КОН и деионизированной воды в объемах, указанных в табл. 4.14.

Таблица 4.14. Состав образцов

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------------|----|---|---|---|-----|----|---|---|----|
| Объем HCl, мл | 10 | 6 | 3 | 1 | 0,4 | — | — | — | — |
| Объем раствора КОН, мл | — | — | — | — | — | — | 2 | 5 | 10 |
| Объем воды, мл | — | 4 | 7 | 9 | 9,6 | 10 | 8 | 5 | — |

Вначале определяют рН деионизированной воды, после чего измеряют рН всех приготовленных растворов. Измерения проводят в стаканчике, в который опускают стеклянный электрод и наливают 15–20 мл исследуемой жидкости. После каждого измерения рН стакан-

чик и электрод тщательно промывают водой. После измерений pH растворы переносят обратно в колбы.

Затем определяют вязкость растворителя и растворов. Для этого используют капиллярный вискозиметр Уббелюде (методика измерения приведена в лабораторной работе 29). Измерения проводят при постоянной разности давлений Δp на концах капилляра вискозиметра (значение Δp устанавливают по указанию преподавателя). В этом случае при работе на одном и том же вискозиметре, согласно уравнению Пуазейля (см. уравнения (4.9) и (4.10)), имеем

$$\eta = K\tau, \quad (4.38)$$

где K – константа вискозиметра; τ – время истечения жидкости.

Для каждой жидкости измерения проводят три раза (время истечения фиксируют с точностью до 0,1 с), и по ним находят среднее время истечения $\bar{\tau}$. Относительную вязкость исследуемых растворов рассчитывают по формуле

$$\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0 = \bar{\tau}/\bar{\tau}_0, \quad (4.39)$$

где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно; $\bar{\tau}$ и $\bar{\tau}_0$ – среднее время истечения раствора и растворителя.

Экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 4.15 и показывают преподавателю. По его указанию проводят дополнительные измерения. По полученным данным строят график зависимости относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ от pH раствора и по минимуму на кривой определяют изоэлектрическую точку полиамфолита.

Таблица 4.15. Результаты измерения pH и вязкости растворов полиамфолита для определения изоэлектрической точки

| № образца | pH раствора | Время истечения τ , с | | | $\bar{\tau}$, с | $\eta_{\text{отн}}$ |
|-----------|-------------|----------------------------|----------|----------|------------------|---------------------|
| | | τ_1 | τ_2 | τ_3 | | |
| | | | | | | |

Вариант 2. Определение изоэлектрической точки полиамфолита по зависимости мутности его раствора от pH среды

Для проведения работы необходимы:

- Фотоэлектроколориметр.
- pH-метр.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Пипетки емкостью 10 мл.
- 1,5%-ный (мас.) раствор желатины.

- 0,05 М соляная кислота.
- 0,01 М раствор гидроксида калия.

В пронумерованные колбы (№ 1–9) вносят по 10 мл отфильтрованного раствора желатины и добавляют растворы соляной кислоты, основания и деионизированную воду в объемах, указанных в первом варианте работы (см. табл. 4.14).

Измеряют pH всех приготовленных растворов, как указано в варианте 1 работы. Затем определяют оптическую плотность D растворов с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны $\lambda = 350\text{--}400$ нм. Для каждого образца измерения проводят три раза и определяют среднее значение \bar{D} . По полученным значениям \bar{D} рассчитывают мутность τ (см. уравнение (2.38)) растворов полиамфолита.

Экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 4.16 и показывают преподавателю. По его указанию проводят дополнительные измерения. По полученным данным строят график зависимости мутности раствора от pH. По максимуму на кривых находят изоэлектрическую точку полиамфолита.

Таблица 4.16. *Результаты измерения pH и мутности раствора желатины для определения изоэлектрической точки*

| № образца | pH раствора | Оптическая плотность D | | | \bar{D} | Мутность раствора τ , см ⁻¹ |
|-----------|-------------|--------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------------------------|
| | | D_1 | D_2 | D_3 | | |
| | | | | | | |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. По какому признаку дисперсные системы делят на лиофобные и лиофильные? Чем объяснить самопроизвольное возрастание межфазной поверхности при образовании лиофильных дисперсных систем?

2. Какой параметр используется в качестве критерия лиофильности дисперсной системы? Какие виды энергии сопоставляются в уравнении Ребиндера — Щукина?

3. Какие дисперсные системы относят к лиофильным? Приведите примеры таких систем. Как происходит формирование частиц дисперсной фазы в лиофильных системах?

4. Как классифицируют поверхностно-активные вещества?

5. Чем отличаются коллоидные ПАВ от истинно растворимых? Что называют критической концентрацией мицеллообразования?

6. Какие существуют методы определения ККМ? Почему при концентрациях, превышающих ККМ, поверхностное натяжение растворов ПАВ практически не изменяется?

7. Какие факторы влияют на ККМ? Как и почему влияет длина углеводородного радикала на ККМ в разных по полярности растворителях?

8. Каким образом ориентируются молекулы ПАВ в мицеллах, образующихся в полярной и неполярной средах? От чего зависит форма мицелл в растворах коллоидных ПАВ?

9. Как влияет на ККМ природа полярной группы молекул ПАВ? Каково влияние добавок индифферентного электролита на ККМ ионных и неионных ПАВ?

10. В чем проявляется взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов коллоидных ПАВ?

11. Какое явление называют солубилизацией? Чем обусловлено это явление? Каково практическое значение этого явления?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Рассчитайте значение критического межфазного натяжения $\sigma_{кр}$, при достижении которого становится возможным образование коллоидной системы путем самопроизвольного диспергирования фазы. Примите, что частицы имеют сферическую форму, коэффициент их диффузии $2,15 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, температура 20°C , вязкость среды $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, концентрация дисперсной фазы мала и коэффициент γ в уравнении Ребиндера – Щукина (4.1) равен $15/\pi$.

Решение. Межфазное натяжение $\sigma_{кр}$ для частиц диаметром d рассчитывается по уравнению (4.1):

$$\sigma_{кр} = \gamma \frac{k_B T}{d^2}.$$

Диаметр частиц d и коэффициент диффузии D связаны между собой соотношением (2.19):

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}.$$

Отсюда получаем

$$\sigma_{кр} = \frac{15 \cdot 9\pi\eta^2 D^2}{k_B T} = \frac{135 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-6} \cdot (2,15 \cdot 10^{-11})^2}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293} = 4,84 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/м}^2.$$

2. При измерении поверхностного натяжения водных растворов октилового эфира тетраэтиленгликоля $C_8H_{17}O (CH_2CH_2O)_4H$ при температуре $20^\circ C$ получены следующие данные:

| c , ммоль/л | σ , мДж/м ² | c , ммоль/л | σ , мДж/м ² |
|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| 0,1 | 64,4 | 3,0 | 40,4 |
| 0,2 | 60,9 | 5,0 | 34,9 |
| 0,3 | 58,2 | 7,0 | 31,2 |
| 0,5 | 54,8 | 10 | 28,5 |
| 1,0 | 49,7 | 12 | 28,5 |
| 2,0 | 43,9 | 15 | 28,5 |

Определите значения ККМ и площади s_0 , приходящейся на одну молекулу октилового эфира тетраэтиленгликоля в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела «раствор – воздух».

Решение. Для определения значений ККМ и s_0 строим изотерму поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах $\sigma = f(\ln c)$. Концентрацию ПАВ в растворе при этом выразим в моль/м³. Изотерма поверхностного натяжения в этих координатах имеет три характерных участка (см. рис. 4.6). Первый – криволинейный участок (в области малых концентраций) – отражает уменьшение поверхностного натяжения на границе раздела «раствор – воздух» в результате адсорбции молекул ПАВ. В соответствии с уравнением Гиббса

($\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c}$) на этом участке значение Γ растет. На втором, линей-

ном участке изотермы, начинающемся при $c = c_m$, производная $d\sigma/d \ln c$ становится постоянной величиной, что указывает на достижение максимальной гиббсовской адсорбции Γ_{\max} . Поскольку для коллоидных ПАВ $A \approx \Gamma$, можем принять, что второй участок изотермы $\sigma = f(\ln c)$ отвечает формированию на границе «раствор – воздух» насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя, т.е. $\Gamma_{\max} = A_\infty$. При $c = KKM$ поверхностное натяжение имеет минимальное значение (третий горизонтальный участок изотермы) и далее с ростом содержания ПАВ в растворе практически не изменяется.

Из рис. 4.6 находим, что для рассматриваемого ПАВ критическая концентрация мицеллообразования составляет 9,5 моль/м³, $c_m \approx 2,7$ моль/м³, а значение $d\sigma/d \ln c$ на втором участке изотермы равно $1,085 \cdot 10^{-2}$ Дж/м².

Следовательно,

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c} = \frac{1,085 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot 293} = 4,46 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

и

$$s_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{\max}} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,46 \cdot 10^{-6}} = 0,37 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 = 0,37 \text{ нм}^2.$$

3. Найдено, что в водном растворе додецилсульфата натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$) коэффициент диффузии мицелл $D = 1,167 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Определите радиус мицелл, число ассоциации m и мицеллярную массу $M_{\text{миц}}$ ПАВ, если температура равна 20°C , плотность ПАВ $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$ и вязкость среды $\eta = 1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Решение. Для высокодисперсных систем с частицами сферической формы применимо уравнение Эйнштейна (2.19):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}.$$

В соответствии с этим получаем, что радиус мицелл додецилсульфата натрия

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,167 \cdot 10^{-10}} = 1,84 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,84 \text{ нм}.$$

Мицеллярную массу ПАВ можно выразить как произведение массы мицеллы на число Авогадро N_A . Тогда

$$\begin{aligned} M_{\text{миц}} &= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A = \\ &= \frac{4 \cdot 3,14 \cdot (1,84 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 1,14 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{3} = 17,89 \text{ кг/моль}. \end{aligned}$$

Число ассоциации m определяем, разделив значение $M_{\text{миц}}$ на молярную массу M . Для додецилсульфата натрия $M = 288 \text{ г/моль}$. Следовательно,

$$m = \frac{M_{\text{миц}}}{M} = 17,89/0,288 \approx 62.$$

4. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) додецилтриметиламмоний бромида в водном растворе при 25 , 40 и 55°C составляет соответственно $14,7$; $16,3$ и $18,7 \text{ ммоль/л}$. Степень связывания противоионов в мицеллах $\beta = 0,8$. Рассчитайте стандартную теплоту, энергию Гиббса и энтропию мицеллообразования при 25°C .

Решение. Теплоту мицеллообразования q определяем по температурной зависимости KKM ионогенного ПАВ в соответствии с уравнением

$$\ln KKM = \frac{\Delta H_M^0}{(1+\beta)RT} + \text{const} = -\frac{q}{(1+\beta)RT} + \text{const} . \quad (4.40)$$

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

| | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|
| $\ln KKM$ | 2,69 | 2,79 | 2,93 |
| $(1/T) \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$ | 3,36 | 3,19 | 3,05 |

Строим график зависимости $\ln KKM = f(1/T)$ (рис. 4.9). Теплоту мицеллообразования определяем по тангенсу угла наклона прямой:

$$\text{tg} \alpha = -\frac{q}{(1+\beta)R} = -0,782 \cdot 10^3 .$$

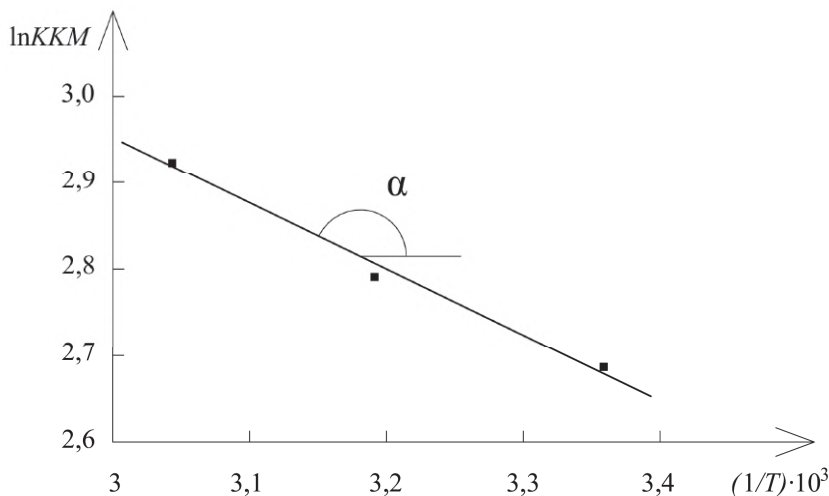


Рис. 4.9. К определению теплоты мицеллообразования додецилтри-метиламмоний бромида

Отсюда

$$q = (1+0,8) \cdot 8,31 \cdot 0,782 \cdot 10^3 = 11,69 \text{ кДж/моль} .$$

Энергию Гиббса рассчитываем по соотношению

$$\Delta G_M^0 = (1+\beta)RT \ln KKM =$$

$$= (1 + 0,8)8,31 \cdot 293 \cdot \ln 14,7 = 11,98 \text{ кДж/моль.}$$

Энтропию мицеллообразования находим, пользуясь термодинамическим уравнением:

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

$$\Delta S_M^0 = \frac{\Delta H_M^0 - \Delta G_M^0}{T} = \frac{-11690 - 11980}{293} = -79,45 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

5. Постройте кривую кинетики набухания каучука в четыреххлористом углероде в координатах $\alpha = f(\tau)$ по следующим экспериментальным данным:

| Время набухания τ , мин | 5 | 30 | 90 | 150 | 210 | 240 | 270 | 300 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Степень набухания α_τ | 0,33 | 1,15 | 2,33 | 2,91 | 3,25 | 3,41 | 3,58 | 3,58 |

Определите графическим способом константу скорости набухания K .

Решение. При ограниченном набухании полимеров степень набухания изменяется во времени в соответствии с уравнением

$$\frac{d\alpha_\tau}{d\tau} = K(\alpha_{\max} - \alpha_\tau). \quad (4.41)$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau} = K\tau. \quad (4.42)$$

Зависимость $\ln \left[\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau) \right]$ от τ является линейной. Согласно исходным данным, $\alpha_{\max} = 3,58$. Рассчитываем данные для построения графика этой зависимости:

| τ , мин | 5 | 30 | 90 | 150 | 210 | 240 |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau}$ | 1,1 | 1,47 | 2,86 | 5,34 | 10,85 | 21,06 |
| $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau}$ | 0,097 | 0,387 | 1,052 | 1,676 | 2,38 | 3,047 |

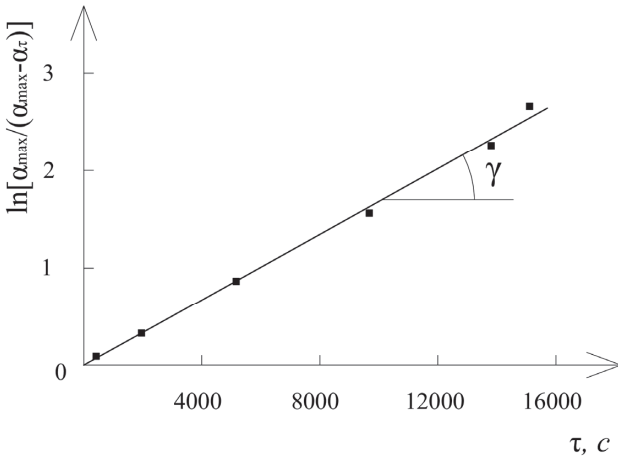


Рис. 4.10. К определению константы скорости набухания каучука в четыреххлористом углероде

Из графика (рис. 4.10) находим

$$K = \operatorname{tg} \gamma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

6. Постройте график зависимости приведенного осмотического давления от концентрации раствора сополимера стирола и метакриловой кислоты в толуоле ($T = 300 \text{ K}$) по следующим данным:

| Концентрация раствора c , кг/м ³ | 1,1 | 2,8 | 5,4 | 7,6 |
|-----------------------------------------------|-----|------|-------|-------|
| Осмотическое давление π , Па | 9,8 | 37,3 | 106,4 | 187,4 |

По графической зависимости $\pi/c = f(c)$ определите молярную массу M полимера и значение второго вириального коэффициента A_2 .

Решение. При малых концентрациях приведенное осмотическое давление растворов полимеров описывается уравнением (4.6):

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c \right).$$

Рассчитываем значения π/c и строим их зависимость от c (рис. 4.11):

| c , кг/м ³ | 1,1 | 2,8 | 5,4 | 7,6 |
|-----------------------------------|------|-------|-------|-------|
| π/c , (Па·м ³)/кг | 8,91 | 13,32 | 19,70 | 24,66 |

Экстраполируя полученную зависимость до значения $c = 0$, находим:

$$\frac{RT}{M} = 6,41, \quad M = \frac{8,31 \cdot 300}{6,41} = 389 \text{ кг/моль}.$$

Вириальный коэффициент A_2 определяется по тангенсу угла

наклона полученной прямой:

$$A_2 = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{RT} = \frac{2,42}{8,31 \cdot 300} = 9,71 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{моль/кг}^2.$$

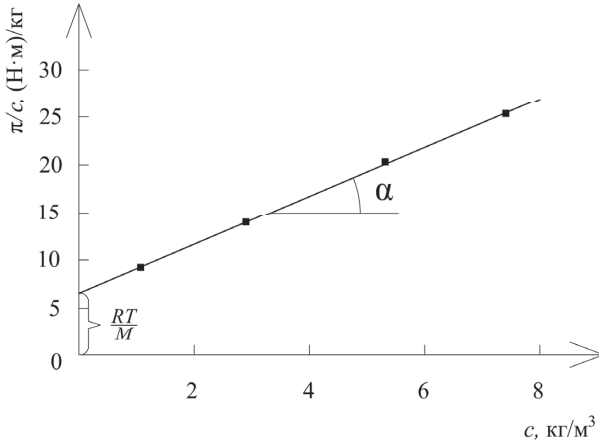


Рис. 4.11. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации раствора

Положительное значение второго вириального коэффициента указывает на высокое термодинамическое сродство между полимером и данным растворителем.

7. В одном литре 0,1 М раствора $\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_3$ можно солюбилизовать 3 г н-додекана $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$. Мицеллярная масса $M_{\text{миц}}$ этого ПАВ равна 65000. Величина ККМ составляет 0,01 моль/л. Рассчитайте число молекул додекана, солюбилизованного в одной мицелле ПАВ.

Решение. Молярная масса данного ПАВ составляет 612 г/моль. Отсюда находим число агрегации (количество молекул ПАВ в составе одной мицеллы):

$$m = \frac{M_{\text{миц}}}{M_{\text{ПАВ}}} = \frac{65\,000}{612} \approx 106.$$

При общей концентрации ПАВ, равной $c_{\text{ПАВ}}$, которая превышает величину ККМ, концентрация молекулярно-растворенного ПАВ остается примерно равной критической концентрации мицеллообразования. Это позволяет рассчитать концентрацию молекул ПАВ, входящих в состав мицелл c_m :

$$c_m = c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ} = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ моль/л}.$$

Далее рассчитываем численную концентрацию мицелл (число ми-

целл в единице объема) $n_{миц}$:

$$n_{миц} = \frac{c_m N_A}{m} = \frac{0,09 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{106} = 5,1 \cdot 10^{20} \text{ л}^{-1}.$$

Зная массу солюбилизированного додекана и его молярную массу (170 г/моль), находим число молекул додекана n_δ , солюбилизированных в мицеллах в 1 л раствора:

$$n_\delta = \frac{3,0 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{170} = 1,06 \cdot 10^{22} \text{ л}^{-1}.$$

Отсюда находим число молекул додекана, солюбилизированных в одной мицелле ПАВ:

$$n = \frac{n_\delta}{n_{миц}} = \frac{1,06 \cdot 10^{22}}{5,1 \cdot 10^{20}} \approx 21.$$

ЗАДАЧИ

Численные значения параметров, необходимые для решения задач, но отсутствующие в их описаниях, можно найти в таблицах приложения, приведенных в конце пособия (или в иных справочниках)

1. Рассчитайте значение критического межфазного натяжения при самопроизвольном образовании лиофильной дисперсной системы при 25°C, принимая, что частицы имеют сферическую форму, а коэффициент γ в уравнении Ребиндера – Шукина равен $20/\pi$.

| № варианта | $s_{yo} \cdot 10^{-8}, \text{ м}^2/\text{кг}$ | № варианта | $s_{yo} \cdot 10^{-8}, \text{ м}^2/\text{кг}$ |
|------------|-----------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|
| 1 | 6,0 | 6 | 11,0 |
| 2 | 4,0 | 7 | 5,0 |
| 3 | 3,7 | 8 | 7,0 |
| 4 | 4,6 | 9 | 10,0 |
| 5 | 10,5 | 10 | 9,2 |

2. Рассчитайте значение критического межфазного натяжения, при котором может происходить самопроизвольное диспергирование фазы в жидкой дисперсионной среде с вязкостью 1 мПа·с. Примите, что частицы дисперсной фазы имеют сферическую форму, а коэффициент γ в уравнении Ребиндера – Шукина равен $20/\pi$.

| № вариан- та | $\bar{\Delta}$, мкм | τ , с | № варианта | $\bar{\Delta}$, мкм | τ , с |
|-----------------|----------------------|------------|------------|----------------------|------------|
| 1 | 12,0 | 6 | 6 | 14,0 | 9 |
| 2 | 18,0 | 12 | 7 | 13,0 | 8 |
| 3 | 16,0 | 4 | 8 | 10,0 | 5 |
| 4 | 11,0 | 7 | 9 | 18,0 | 12 |
| 5 | 15,0 | 3 | 10 | 17,0 | 6 |

3. Рассчитайте, при каком межфазном натяжении возможно самопроизвольное диспергирование макрофазы в воде при 25°C, если вязкость воды составляет 0,89 мПа·с, а образующиеся частицы имеют сферическую форму. Примите, что коэффициент γ в уравнении Ребиндера – Щукина равен $20/\pi$. Коэффициент диффузии частиц D приведен в нижеследующей таблице.

| № вариан- та | $D \cdot 10^6$, м ² /сут | № варианта | $D \cdot 10^6$, м ² /сут |
|-----------------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|
| 1 | 2,5 | 6 | 6,1 |
| 2 | 3,3 | 7 | 5,6 |
| 3 | 7,0 | 8 | 1,8 |
| 4 | 4,2 | 9 | 7,4 |
| 5 | 0,9 | 10 | 5,0 |

4. Определите, при каком межфазном натяжении может происходить самопроизвольное диспергирование макрофазы в жидкой дисперсионной среде при 20°C, если вязкость среды равна 1 мПа·с, частицы дисперсной фазы имеют сферическую форму, а коэффициент γ в уравнении Ребиндера – Щукина равен $15/\pi$. Дисперсность частиц D указана в нижеследующей таблице.

| № вариан- та | $D \cdot 10^{-8}$, м ⁻¹ | № варианта | $D \cdot 10^{-8}$, м ⁻¹ |
|-----------------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|
| 1 | 7,1 | 6 | 3,2 |
| 2 | 5,2 | 7 | 6,1 |
| 3 | 1,8 | 8 | 4,6 |
| 4 | 0,5 | 9 | 3,9 |
| 5 | 2,8 | 10 | 1,3 |

5. Рассчитайте максимальное значение размера частиц в лиофильной дисперсной системе, образующейся при температуре 30°C, если они имеют сферическую форму, коэффициент γ в уравнении Ребиндера – Щукина равен $20/\pi$.

| № варианта | σ , мДж/м ² | t , °C | № варианта | σ , мДж/м ² | t , °C |
|------------|-------------------------------|----------|------------|-------------------------------|----------|
| 1 | 0,12 | 30 | 6 | 0,33 | 18 |

| | | | | | |
|---|------|----|----|------|----|
| 2 | 0,26 | 20 | 7 | 0,16 | 28 |
| 3 | 0,31 | 25 | 8 | 0,45 | 22 |
| 4 | 0,18 | 33 | 9 | 0,88 | 16 |
| 5 | 0,61 | 15 | 10 | 0,44 | 24 |

6. При измерении удельной электропроводности к водным растворам лаурата натрия ($C_{11}H_{23}COONa$) получены следующие данные:

| Концентрация ПАВ, г/л | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Удельная электропроводность, мСм·м ⁻¹ | 0,26 | 0,51 | 0,77 | 1,02 | 1,27 | 1,67 | 2,05 | 2,43 | 3,20 |

Найдите значение ККМ в моль/м³ и сравните его с расчетным по уравнению (4.2), принимая, что для данного ПАВ константа $A = 4,63$ (концентрация ПАВ выражена в моль/м³), а константа $B = 0,290$.

7. При изучении солубилизации органического красителя судан-Г водными растворами додецилсульфата натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) были получены следующие данные:

| Концентрация раствора ПАВ, ммоль/л | Оптическая плотность раствора | Концентрация раствора ПАВ, ммоль/л | Оптическая плотность раствора |
|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 1,25 | 0,20 | 7,5 | 0,28 |
| 2,5 | 0,20 | 8,0 | 0,31 |
| 4,2 | 0,21 | 9,0 | 0,40 |
| 6,0 | 0,22 | 10,5 | 0,52 |
| 7,0 | 0,25 | 12,0 | 0,68 |

Постройте график зависимости оптической плотности от концентрации раствора и определите величину ККМ. По найденному значению ККМ (в моль/м³) рассчитайте для додецилсульфата натрия значение постоянной A в уравнении (4.2), если константа $B = 0,295$.

8. Используя данные о величинах ККМ ПАВ в их водных растворах при 20⁰С и соответствующих им значениях поверхностного натяжения $\sigma_{ККМ}$, приведенных в таблице, рассчитайте значение константы B в уравнении (4.2) (константа A этого уравнения приведена в таблице, а концентрация ПАВ выражена в моль/м³). Определите также величину поверхностной активности ПАВ.

| № варианта | ПАВ | lg KKM | $\sigma_{\text{KKM}},$ мДж/м ² | A |
|------------|-----------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------|------|
| 1 | C ₇ H ₁₅ COONa | 2,60 | 40,0 | 4,63 |
| 2 | C ₈ H ₁₇ COONa | 2,32 | 30,8 | 4,63 |
| 3 | C ₉ H ₁₉ COONa | 2,04 | 35,2 | 4,63 |
| 4 | C ₁₀ H ₂₁ COONa | 1,75 | 25,9 | 4,63 |
| 5 | C ₁₁ H ₂₃ COONa | 1,44 | 48,6 | 4,63 |
| 6 | C ₁₃ H ₂₇ COONa | 0,84 | 40,0 | 4,63 |
| 7 | C ₁₅ H ₃₁ COONa | 0,28 | 40,0 | 4,63 |
| 8 | C ₈ H ₁₇ OSO ₃ Na | 2,12 | 53,0 | 4,50 |
| 9 | C ₉ H ₁₉ OSO ₃ Na | 1,78 | 22,0 | 4,50 |
| 10 | C ₁₀ H ₂₁ OSO ₃ Na | 1,52 | 42,6 | 4,50 |
| 11 | C ₁₁ H ₂₃ OSO ₃ Na | 1,20 | 35,0 | 4,50 |
| 12 | C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na | 0,92 | 48,3 | 4,50 |

9. Определите число CH₂-групп в молекуле ПАВ, если известен десятичный логарифм его KKM в водном растворе (концентрация ПАВ выражена в моль/м³) и константы уравнения (4.2).

| № варианта | lg KKM | A | B | № варианта | lg KKM | A | B |
|------------|--------|------|------|------------|--------|------|------|
| 1 | 1,44 | 4,64 | 0,29 | 7 | 0,35 | 4,55 | 0,30 |
| 2 | 0,86 | | | 8 | 1,55 | | |
| 3 | 2,02 | | | 9 | 1,25 | | |
| 4 | 0,28 | | | 10 | 0,95 | | |
| 5 | 2,31 | | | 11 | 1,85 | | |
| 6 | 0,35 | | | 12 | 0,05 | | |

10. В нижеследующей таблице приведено значение KKM для ПАВ-1 и соответствующее этому ПАВ значение константы A в уравнении (4.2). Рассчитайте величину константы B и значения KKM для водных растворов ПАВ-2 и ПАВ-3.

| № варианта | ПАВ-1 | KKM, ммоль/л | A | ПАВ-2, ПАВ-3 |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | C ₁₁ H ₂₃ COONa | 25,00 | 4,75 | C ₁₄ H ₂₉ COONa C ₁₆ H ₃₃ COONa |
| 2 | C ₁₂ H ₂₅ COOK | 7,30 | 4,42 | C ₁₅ H ₃₁ COOK C ₁₇ H ₃₅ COOK |
| 3 | C ₁₅ H ₃₁ COONa | 1,90 | 4,63 | C ₁₃ H ₂₇ COONa C ₁₇ H ₃₅ COONa |
| 4 | C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl | 15,00 | 4,79 | C ₁₄ H ₂₉ NH ₃ Cl C ₁₆ H ₃₃ NH ₃ Cl |
| 5 | C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₉ OH | 0,09 | 4,63 | C ₁₀ H ₂₁ (CH ₂ CH ₂ O) ₉ OH |

| | | | | |
|----|---------------------------------------|------|------|----------------------------------------------------------------------------|
| | | | | $C_{13}H_{27}(CH_2CH_2O)_9OH$ |
| 6 | $C_8H_{17}C_6H_4(CH_2CH_2O)_7OH$ H | 1,80 | 4,34 | $C_{10}H_{21}C_6H_4(CH_2CH_2O)_7OH$ $C_{12}H_{25}C_6H_4(CH_2CH_2O)_7OH$ |
| 7 | $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2CH_2OOH$ | 0,35 | 4,34 | $C_{12}H_{29}N(CH_3)_2CH_2OOH$ $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2OOH$ |
| 8 | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2CH_2COOH$ H | 0,02 | 4,79 | $C_9H_{19}N(CH_3)_2CH_2COOH$ $C_{13}H_{27}N(CH_3)_2CH_2COOH$ |
| 9 | $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2Br$ | 5,00 | 5,23 | $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2Br$ $C_{15}H_{31}N(CH_3)_2Br$ |
| 10 | $C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3Na$ | 3,30 | 4,80 | $C_{14}H_{29}C_6H_4SO_3Na$ $C_{17}H_{35}C_6H_4SO_3Na$ |

11. В одном литре раствора ПАВ концентрацией c можно солюбилизовать m г n -додекана $C_{12}H_{26}$. В нижеследующей таблице приведено значение мицеллярной массы $M_{миц}$ этого ПАВ и ККМ. Рассчитайте число молекул додекана, солюбилизованного в одной мицелле ПАВ.

| № варианта | ПАВ | ККМ, ммоль/л | $M_{миц}$, г/моль | c , ммоль/л | m , г |
|------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------|------------------|---------|
| 1 | $C_9H_{19}COONa$ | 95 | 11 640 | 950 | 20,0 |
| 2 | $C_8H_{17}C_6H_4(CH_2CH_2O)_3OH$ | 0,11 | 28 540 | 1,1 | 0,04 |
| 3 | $C_8H_{17}C_6H_4(CH_2CH_2O)_7OH$ | 0,18 | 50 000 | 0,9 | 0,05 |
| 4 | $C_{10}H_{21}(CH_2CH_2O)_{10}OCH_3$ | 10,0 | 65 000 | 0,2 | 5,3 |
| 5 | $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_4OH$ | 0,04 | 40 000 | 0,4 | 0,01 |
| 6 | $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_9OH$ | 0,09 | 65 000 | 0,9 | 0,03 |
| 7 | $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_{12}OH$ | 0,14 | 75 000 | 1,4 | 0,05 |
| 8 | $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_{14}OH$ | 0,15 | 100 000 | 1,5 | 0,04 |
| 9 | $C_{14}H_{29}(CH_2CH_2O)_9OH$ | 0,01 | 80 000 | 0,1 | 0,003 |
| 10 | $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2COOH$ | 0,18 | 18 000 | 1,8 | 0,04 |
| 11 | $C_8H_{17}SO_4Na$ | 0,136 | 15 000 | 0,2 | 4,0 |
| 12 | $C_{10}H_{21}SO_4Na$ | 33,0 | 13 000 | 0,2 | 7,2 |

12. Рассчитайте численную концентрацию мицелл и мицеллярную массу в водном растворе ПАВ, если известно число ассоциации m , а общее содержание ПАВ в растворе превышает значение ККМ в p раз.

| № варианта | ПАВ | ККМ, моль/л | p | m |
|------------|----------------------------|---------------------|-----|-----|
| 1 | $C_8H_{17}OSO_3Na$ | 0,136 | 3,0 | 20 |
| 2 | $C_{10}H_{21}OSO_3Na$ | 0,032 | 4,3 | 50 |
| 3 | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ | $8,3 \cdot 10^{-3}$ | 2,2 | 62 |
| 4 | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ | $8,3 \cdot 10^{-3}$ | 3,5 | 62 |
| 5 | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ | $8,3 \cdot 10^{-3}$ | 4,3 | 62 |
| 6 | $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | 5,0 | 138 |
| 7 | $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 2,5 | 55 |
| 8 | $C_{12}H_{25}(CH_3)NH_2Cl$ | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 2,0 | 64 |

| | | | | |
|----|----------------------------------------|----------------------|-----|-----|
| 9 | $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$ | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | 3,0 | 64 |
| 10 | $C_{11}H_{23}COO(CH_2-CH_2O)_8CH_3$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | 2,0 | 104 |
| 11 | $C_{11}H_{23}COO(CH_2-CH_2O)_{11}CH_3$ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | 3,0 | 75 |
| 12 | $C_{11}H_{23}COO(CH_2CH_2O)_{13}CH_3$ | $3,5 \cdot 10^{-4}$ | 3,5 | 67 |
| 13 | $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 3,0 | 78 |
| 14 | $C_{14}H_{29}(CH_2-CH_2O)_9OH$ | $0,1 \cdot 10^{-4}$ | 5,0 | 55 |
| 15 | $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$ | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | 3,3 | 74 |
| 16 | $C_{12}H_{25}OSO_3Rb$ | $5,9 \cdot 10^{-3}$ | 4,5 | 65 |
| 17 | $C_{17}H_{33}COONa$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 3,7 | 70 |
| 18 | $C_{14}H_{29}NH_3Cl$ | $2,8 \cdot 10^{-3}$ | 3,2 | 60 |
| 19 | $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_9OH$ | $0,09 \cdot 10^{-3}$ | 2,8 | 58 |
| 20 | $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_{12}OH$ | $0,14 \cdot 10^{-3}$ | 4,0 | 68 |

13. Экспериментально определено значение коэффициента диффузии D мицелл ПАВ в водном растворе при 25°C. Найдите диаметр мицелл, число ассоциации и мицеллярную массу ПАВ. Вязкость дисперсионной среды составляет 0,89 мПа·с, плотность ПАВ ρ указана в таблице.

| № варианта | ПАВ | $D \cdot 10^{10}$, м ² /с | ρ , г/см ³ |
|------------|-------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|
| 1 | $C_{11}H_{23}COONa$ | 1,552 | 1,12 |
| 2 | $C_{13}H_{27}COONa$ | 1,248 | 1,11 |
| 3 | $C_{15}H_{31}COONa$ | 1,021 | 1,04 |
| 4 | $C_{17}H_{33}COONa$ | 0,986 | 1,10 |
| 5 | $C_8H_{17}OSO_3Na$ | 2,104 | 1,15 |
| 6 | $C_{10}H_{21}OSO_3Na$ | 1,484 | 1,14 |
| 7 | $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ | 0,991 | 1,14 |
| 8 | $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ | 1,005 | 1,05 |
| 9 | $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{12}H$ | 1,072 | 1,06 |
| 10 | $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$ | 0,573 | 1,05 |
| 11 | $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$ | 0,784 | 1,05 |
| 12 | $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}H$ | 0,904 | 1,06 |

14. В нижеследующей таблице приведены коэффициенты диффузии мицелл ПАВ в воде D и в растворах хлорида натрия. Рассчитайте диаметры мицелл, значения чисел ассоциации и мицеллярную массу ПАВ в этих системах при 20°C, если плотность ПАВ составляет 1,14 г/см³. Постройте графики зависимостей $d = f(c_{NaCl})$, $M_{миц} = f(c_{NaCl})$ и объясните их.

| № варианта | ПАВ | c_{NaCl} , М | $D \cdot 10^{10}$, м ² /с |
|------------|----------------------|----------------|---------------------------------------|
| 1 | $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ | 0 | 1,321 |
| | | 0,016 | 1,115 |

| | | | |
|---|-----------------------|-------|-------|
| 2 | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ | 0,027 | 1,047 |
| | | 0,038 | 0,998 |
| | | 0,046 | 0,967 |
| | | 0 | 1,167 |
| | | 0,02 | 1,141 |
| | | 0,03 | 1,068 |
| | | 0,2 | 0,989 |
| | | 0,5 | 0,887 |

15. В нижеследующей таблице приведены коэффициенты диффузии D мицелл додецилсульфата натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) в 0,2 М растворе NaCl, измеренные при различных температурах, а также вязкость дисперсионной среды η . Рассчитайте значения диаметра мицелл d , чисел ассоциации и мицеллярной массы $M_{миц}$ в этих растворах, если плотность ПАВ составляет 1,14 г/см³. Постройте графики зависимостей $d = f(T)$, $M_{миц} = f(T)$ и объясните их.

| Температура, °C | η , мПа·с | $D \cdot 10^{10}$, м ² /с |
|-----------------|----------------|---------------------------------------|
| 20 | 1,00 | 0,989 |
| 30 | 0,80 | 1,458 |
| 50 | 0,55 | 2,172 |
| 70 | 0,41 | 3,225 |

16. При измерении поверхностного натяжения σ водных растворов ПАВ различной концентрации c при 20°C получены следующие данные:

| № варианта | | | | | | | |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ |
| 0,02 | 63,5 | 0,2 | 69,7 | 0,2 | 67,8 | 0,2 | 66,3 |
| 0,03 | 60,2 | 0,3 | 68,4 | 0,3 | 66,9 | 0,3 | 63,9 |
| 0,04 | 58,3 | 0,5 | 66,7 | 0,5 | 64,6 | 0,5 | 60,9 |
| 0,06 | 55,8 | 1,0 | 65,4 | 1,0 | 61,6 | 1,0 | 57,4 |
| 0,08 | 52,9 | 5,0 | 56,6 | 2,0 | 57,8 | 2,0 | 52,4 |
| 0,10 | 50,7 | 10 | 52,1 | 3,0 | 54,9 | 3,0 | 49,0 |
| 0,20 | 40,1 | 30 | 47,1 | 5,0 | 51,5 | 5,0 | 44,9 |
| 0,3 | 40,1 | 50 | 43,0 | 10 | 47,3 | 10 | 40,2 |
| 0,4 | 37,4 | 100 | 36,3 | 20 | 42,1 | 15 | 36,2 |
| 0,5 | 35,2 | 150 | 33,5 | 30 | 38,4 | 20 | 33,6 |
| 0,6 | 33,5 | 200 | 31,5 | 50 | 34,2 | 30 | 29,5 |

| | | | | | | | |
|-----|------|-----|------|-----|------|----|------|
| 0,8 | 30,7 | 250 | 31,1 | 70 | 31,5 | 40 | 29,2 |
| 1,0 | 29,4 | 400 | 31,1 | 100 | 30,1 | 50 | 29,2 |
| 1,5 | 29,4 | 450 | 31,1 | 150 | 30,1 | 70 | 29,2 |

| № варианта | | | | | | | |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 5 | | 6 | | 7 | | 8 | |
| c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ |
| 0,02 | 66,0 | 0,02 | 67,5 | 0,02 | 58,0 | 12 | 66,8 |
| 0,05 | 58,9 | 0,05 | 61,4 | 0,04 | 52,8 | 16 | 65,5 |
| 0,10 | 53,5 | 0,10 | 54,7 | 0,06 | 49,2 | 20 | 63,5 |
| 0,15 | 51,6 | 0,15 | 53,3 | 0,10 | 45,8 | 25 | 60,4 |
| 0,20 | 50,8 | 0,20 | 52,3 | 0,125 | 43,8 | 30 | 57,7 |
| 0,30 | 49,6 | 0,30 | 51,2 | 0,16 | 41,9 | 40 | 54,0 |
| 0,40 | 49,1 | 0,40 | 50,8 | 0,20 | 39,7 | 50 | 50,8 |
| 0,50 | 48,5 | 0,50 | 50,5 | 0,25 | 37,0 | 63 | 47,5 |
| 0,70 | 47,6 | 0,70 | 50,2 | 0,32 | 34,5 | 80 | 44,0 |
| 1,0 | 46,9 | 1,0 | 49,8 | 0,40 | 32,0 | 100 | 40,8 |
| 2,0 | 46,4 | 2,0 | 49,6 | 0,50 | 29,4 | 125 | 37,4 |
| 3,0 | 46,0 | 3,0 | 49,5 | 0,63 | 28,5 | 160 | 33,7 |
| 4,0 | 45,9 | 4,0 | 49,5 | 0,80 | 28,0 | 200 | 31,1 |
| 5,0 | 45,9 | 4,5 | 49,5 | 1,00 | 28,0 | 250 | 31,1 |

Постройте изотерму поверхностного натяжения в координатах $\sigma = f(\ln c)$ и объясните, какие процессы происходят на поверхности раствора и в его объеме при увеличении концентрации ПАВ. Определите значения ККМ и площади s_0 , приходящейся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела «раствор – воздух».

17. В нижеследующей таблице приведены результаты измерений поверхностного натяжения σ растворов ПАВ различной концентрации c , проведенные при 20°C.

| № варианта | | | | | | | |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | c , $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ |
| 0,010 | 70,0 | 0,005 | 71,3 | 0,005 | 70,0 | 0,005 | 66,2 |
| 0,023 | 67,3 | 0,01 | 70,4 | 0,01 | 68,1 | 0,01 | 65,7 |
| 0,04 | 61,7 | 0,05 | 66,4 | 0,05 | 62,9 | 0,05 | 55,8 |
| 0,10 | 48,8 | 0,10 | 63,8 | 0,10 | 60,2 | 0,10 | 51,2 |

| | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0,21 | 39,4 | 0,50 | 52,6 | 0,50 | 50,6 | 0,15 | 48,0 |
| 0,40 | 33,6 | 1,0 | 47,0 | 1,0 | 43,1 | 0,25 | 44,5 |
| 0,83 | 30,1 | 1,5 | 42,7 | 1,5 | 37,3 | 0,3 | 42,8 |
| 1,0 | 29,8 | 2,0 | 40,3 | 2,0 | 36,8 | 0,5 | 38,2 |
| 1,4 | 28,4 | 2,5 | 38,5 | 3,0 | 36,6 | 0,7 | 36,4 |
| 3,3 | 28,3 | 5,0 | 37,6 | 5,0 | 36,5 | 1,0 | 36,1 |
| 5,0 | 28,3 | 7,0 | 37,5 | 10,0 | 36,4 | 2,0 | 36,0 |
| 7,0 | 28,3 | 10,0 | 37,5 | 12,0 | 36,4 | 3,0 | 36,0 |

№ варианта

| 5 | | 6 | | 7 | | 8 | |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| $c,$ $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | $\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | $c,$ $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | $\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | $c,$ $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | $\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | $c,$ $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ | $\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ |
| 1 | 67,8 | 0,01 | 70,7 | 0,10 | 61,3 | 0,005 | 71,8 |
| 2 | 63,7 | 0,02 | 69,2 | 0,125 | 59,7 | 0,01 | 71,0 |
| 3 | 60,0 | 0,03 | 66,7 | 0,20 | 57,0 | 0,05 | 70,3 |
| 4 | 56,7 | 0,05 | 62,9 | 0,32 | 55,0 | 0,1 | 69,3 |
| 5 | 53,6 | 0,10 | 58,6 | 0,50 | 51,8 | 0,5 | 59,8 |
| 6 | 51,1 | 0,15 | 56,2 | 0,80 | 47,4 | 1,0 | 54,4 |
| 8 | 47,4 | 0,20 | 55,3 | 1,0 | 45,0 | 2,0 | 48,2 |
| 14 | 40,0 | 0,30 | 54,3 | 1,6 | 38,4 | 2,5 | 45,8 |
| 16 | 38,8 | 0,40 | 53,9 | 2,5 | 32,2 | 3,0 | 43,5 |
| 20 | 38,5 | 0,50 | 53,7 | 3,0 | 29,8 | 5,0 | 38,2 |
| 25 | 38,4 | 0,7 | 53,7 | 4,0 | 29,7 | 10,0 | 37,9 |
| 30 | 38,4 | 1,0 | 53,7 | 6,3 | 29,7 | 12,0 | 37,9 |

Постройте изотерму поверхностного натяжения в координатах $\sigma = f(\ln c)$ и определите значения ККМ, максимальной избыточной адсорбции и площади s_0 , занимаемой одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела «раствор – воздух».

18. При измерении поверхностного натяжения σ водных растворов ПАВ различной концентрации c при 20°C получены следующие данные:

| № варианта | | | | | | | |
|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| $c,$ $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ | $\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | $c,$ $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ | $\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | $c,$ $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ | $\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ | $c,$ $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ | $\sigma,$ $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ |
| 0,10 | 69,7 | 0,10 | 64,2 | 0,10 | 67,3 | 0,020 | 68,3 |
| 0,20 | 67,3 | 0,12 | 63,0 | 0,13 | 64,8 | 0,030 | 65,7 |

| | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 0,30 | 65,0 | 0,16 | 61,8 | 0,17 | 60,4 | 0,045 | 61,3 |
| 0,50 | 61,0 | 0,20 | 60,8 | 0,20 | 57,4 | 0,060 | 58,6 |
| 0,60 | 59,4 | 0,32 | 59,0 | 0,25 | 52,3 | 0,075 | 55,3 |
| 0,80 | 56,4 | 0,40 | 57,7 | 0,30 | 47,6 | 0,10 | 52,6 |
| 1,0 | 54,0 | 0,63 | 55,5 | 0,35 | 42,5 | 0,13 | 49,2 |
| 1,2 | 51,8 | 0,80 | 54,1 | 0,40 | 37,8 | 0,17 | 46,2 |
| 1,4 | 49,9 | 1,00 | 52,8 | 0,45 | 35,3 | 0,20 | 43,7 |
| 1,6 | 48,0 | 1,60 | 49,8 | 0,50 | 32,6 | 0,30 | 40,4 |
| 1,8 | 46,7 | 2,00 | 48,2 | 0,55 | 31,2 | 0,45 | 36,6 |
| 2,0 | 45,1 | 3,00 | 44,8 | 0,60 | 30,2 | 0,55 | 34,4 |
| 3,0 | 40,6 | 4,00 | 41,5 | 0,72 | 27,8 | 0,70 | 31,3 |
| 5,0 | 36,8 | 6,30 | 36,0 | 0,80 | 26,4 | 0,80 | 30,0 |
| 6,0 | 36,5 | 8,00 | 33,0 | 0,90 | 25,3 | 0,90 | 28,4 |
| 7,0 | 36,4 | 10,0 | 30,1 | 1,00 | 24,6 | 1,00 | 27,5 |
| 8,0 | 36,3 | 12,5 | 27,8 | 1,20 | 24,6 | 1,10 | 27,5 |
| 10,0 | 36,3 | 15,0 | 27,8 | 1,40 | 24,6 | 1,20 | 27,5 |

Определите значения ККМ и площади s_0 , занимаемой одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела «раствор – воздух».

19. Определите значения ККМ бис(2-этилгексил) сукцинатосульфоната натрия (аэрозоля ОТ) в водном растворе и в 0,005 *M* растворе нитрата натрия по приведенным ниже данным измерений их удельной электропроводности как функции концентрации c :

| Без электролита | | С электролитом | |
|-----------------|------------------------------------------|----------------|------------------------------------------|
| c , ммоль/л | $\kappa \cdot 10^6$, См·м ⁻¹ | c , ммоль/л | $\kappa \cdot 10^6$, См·м ⁻¹ |
| 0 | 14,2 | 0,156 | 670 |
| 0,49 | 17,6 | 0,313 | 680 |
| 0,98 | 19,2 | 0,625 | 773 |
| 1,94 | 33,8 | 1,25 | 845 |
| 2,05 | 35,8 | 2,5 | 902 |
| 2,56 | 38,5 | 5,0 | 1004 |
| 4,60 | 69,0 | 7,5 | 1080 |
| 8,0 | 89,0 | 10,0 | 1146 |
| 20,0 | 153,0 | 15,0 | 1280 |

Объясните полученные зависимости.

20. Рассчитайте значения стандартных теплоты, энергии Гиббса и энтропии мицеллообразования в растворах ПАВ при температуре 25⁰С, используя приведенные в таблице значения критических концентраций мицеллообразования, измеренные при различных температурах t , и величины степени связывания противоионов β .

| № варианта | ПАВ | β | t , °С | ККМ, ммоль/л |
|------------|-------------------------------------------------|---------|----------|-----------------|
| 1 | $C_7H_{15}COO(CH_2CH_2O)_8CH_3$ | – | 11 | 12,50 |
| | | | 25 | 9,80 |
| | | | 40 | 8,20 |
| | | | 43 | 7,80 |
| 2 | $C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_3$ | – | 10 | 2,43 |
| | | | 29 | 1,57 |
| | | | 51 | 1,11 |
| | | | 70 | 0,89 |
| 3 | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ | 0,80 | 25 | 8,10 |
| | | | 40 | 9,06 |
| | | | 55 | 9,85 |
| 4 | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ | 0,80 | 18 | 1,39 |
| | | | 30 | 1,67 |
| | | | 50 | 2,50 |
| | | | 70 | 3,82 |
| 5 | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ в 0,01 М растворе NaCl | 0,82 | 20 | 5,13 |
| | | | 38 | 5,37 |
| | | | 60 | 6,17 |
| 6 | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ в 0,20 М растворе NaCl | 0,87 | 20 | 0,76 |
| | | | 38 | 0,87 |
| | | | 60 | 1,45 |

21. При исследовании кинетики набухания каучука в этиловом спирте получены следующие данные:

| Время, ч | Степень набухания | Время, ч | Степень набухания |
|----------|-------------------|----------|-------------------|
| 1 | 0,08 | 15 | 0,82 |
| 2 | 0,16 | 20 | 0,90 |
| 4 | 0,35 | 25 | 0,95 |
| 6 | 0,49 | 30 | 1,00 |
| 8 | 0,60 | 35 | 1,03 |
| 10 | 0,68 | 40 | 1,04 |
| 12 | 0,75 | 50 | 1,04 |

Определите константу скорости набухания графическим способом.

22. При изучении зависимости скорости набухания каучука в дибутилфталате от температуры получены следующие данные:

| Время, ч | Степень набухания при температуре, °C | | |
|----------|---------------------------------------|------|------|
| | 15 | 25 | 35 |
| 5 | 0,07 | 0,13 | 0,22 |
| 10 | 0,14 | 0,25 | 0,44 |
| 20 | 0,24 | 0,38 | 0,60 |
| 30 | 0,32 | 0,48 | 0,70 |
| 40 | 0,37 | 0,55 | 0,79 |
| 50 | 0,42 | 0,60 | 0,84 |
| 70 | 0,48 | 0,68 | 0,91 |
| 90 | 0,51 | 0,72 | 0,94 |
| 110 | 0,52 | 0,74 | 0,95 |
| 130 | 0,52 | 0,74 | 0,95 |

По приведенным данным определите значения констант скорости набухания при различных температурах и объясните полученные данные.

23. При исследовании кинетики набухания агар-агара в водных растворах пропанола, бутанола и пентанола получены следующие данные:

| Время, мин | Степень набухания в растворе | | |
|------------|------------------------------|----------|-----------|
| | пропанола | бутанола | пентанола |
| 30 | 1,08 | 0,86 | 0,68 |
| 60 | 2,12 | 1,68 | 1,34 |
| 90 | 2,59 | 2,11 | 1,70 |
| 120 | 2,84 | 2,32 | 1,88 |
| 180 | 3,16 | 2,58 | 2,15 |
| 240 | 3,32 | 2,70 | 2,30 |
| 300 | 3,36 | 2,76 | 2,37 |
| 360 | 3,36 | 2,76 | 2,38 |

По приведенным данным определите значения констант скорости набухания и объясните полученные данные.

24. При исследовании рассеяния света растворами полимера в толуоле получены следующие данные:

| № варианта | $H \cdot 10^{11},$ $m^2 \text{моль/кг}^2$ | 1,17 | | | | |
|---------------|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Концентрация раствора, $кг/м^3$ | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 4,0 |
| 1 | Мутность раствора, $\tau \cdot 10^8, м^{-1}$ | 0,77 | 1,13 | 1,47 | 1,805 | 2,73 |
| 2 | | 0,801 | 1,17 | 1,53 | 1,87 | 2,84 |
| 3 | | 0,835 | 1,23 | 1,59 | 1,95 | 2,96 |
| 4 | | 0,9 | 1,31 | 1,72 | 2,09 | 3,14 |
| 5 | | 0,87 | 1,27 | 1,66 | 2,03 | 3,05 |
| | $H \cdot 10^{11},$ $m^2 \text{моль/кг}^2$ | 6,00 | | | | |
| | Концентрация раствора, $кг/м^3$ | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| 6 | Мутность раствора, $\tau \cdot 10^8, м^{-1}$ | 2,86 | 5,45 | 7,96 | 10,34 | 12,50 |
| 7 | | 3,53 | 6,74 | 9,73 | 12,63 | 15,00 |
| 8 | | 8,57 | 15,79 | 21,95 | 26,37 | 30,00 |
| 9 | | 17,65 | 28,57 | 36,00 | 40,68 | 44,12 |
| 10 | | 5,15 | 9,76 | 13,85 | 17,57 | 20,95 |
| | $H \cdot 10^{11},$ $m^2 \text{моль/кг}^2$ | 2,80 | | | | |
| | Концентрация раствора, $кг/м^3$ | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| 11 | Мутность раствора, $\tau \cdot 10^8, м^{-1}$ | 0,8 | 1,10 | 1,36 | 1,58 | 1,77 |
| 12 | | 1,07 | 1,44 | 1,73 | 1,95 | 2,16 |
| 13 | | 1,44 | 1,85 | 2,15 | 2,43 | 2,67 |
| 14 | | 2,29 | 2,62 | 2,95 | 3,18 | 3,33 |

Используя уравнение Дебая, определите значения молярной массы полимера и второго вириального коэффициента A_2 .

25. Определите молярную массу полимера и второй вириальный коэффициент A_2 по следующим данным измерений осмотического дав-

ления растворов различной концентрации, проведенных при температуре T :

| № вари- анта | Полимер – раствори- тель | T , К | Осмотическое давление (Па) при концентрации раствора | | | | | |
|-----------------|-----------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | 1 кг/м ³ | 2 кг/м ³ | 3 кг/м ³ | 4 кг/м ³ | 5 кг/м ³ | 7 кг/м ³ |
| 1 | Поливини- ловый спирт – во- да | 298 | 56,2 | 117,6 | 185,4 | 252,4 | 327,0 | 488,6 |
| 2 | Полисти- рол – толу- ол | 293 | 46,6 | 97,6 | 152,1 | 212,0 | 275,2 | 411,6 |
| 3 | Полисти- рол – толу- ол | 293 | 7,2 | 18,3 | 33,5 | 52,2 | 74,5 | 133,7 |
| 4 | Полисти- рол – кси- лол | 298 | 25,2 | 53,8 | 85,7 | 122,1 | 160,7 | 249,2 |
| 5 | Полисти- рол – кси- лол | 298 | 9,2 | 22,6 | 38,4 | 58,8 | 83,5 | 140,7 |
| 6 | Полисти- рол – бен- зол | 298 | 16,0 | 36,8 | 61,2 | 90,4 | 124,5 | 205,2 |
| 7 | Нитроцел- люлоза – ацетон | 298 | 21,7 | 45,6 | 72,1 | 100,4 | 131,6 | 268,8 |
| 8 | Ацетилцел- люлоза – ацетон | 303 | 28,6 | 64,2 | 104,9 | 153,6 | 198,1 | 334,6 |
| 9 | Ацетилцел- люлоза – толуол | 303 | 23,6 | 51,5 | 83,4 | 120,5 | 161,0 | 254,8 |
| 10 | Полибута- диен – бен- зол | 293 | 29,4 | 69,0 | 120,3 | 180,4 | 252,1 | 428,3 |
| 11 | Полибута- диен – то- луол | 303 | 24,9 | 59,3 | 99,8 | 150,7 | 209,5 | 354,2 |
| 12 | Полибута- диен – то- луол | 293 | 21,7 | 51,2 | 88,3 | 134,8 | 186,6 | 313,5 |

| № варианта | Полимер – растворитель | T, К | Осмотическое давление (Па) при концентрации раствора | | | | | |
|------------|---------------------------------|------|------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | 1 кг/м ³ | 2 кг/м ³ | 3 кг/м ³ | 4 кг/м ³ | 5 кг/м ³ | 7 кг/м ³ |
| 13 | Полиметилметакрилат – толуол | 293 | 24,6 | 55,8 | 93,9 | 138,4 | 189,0 | 309,3 |
| 14 | Полиметилметакрилат – хлороформ | 298 | 29,2 | 66,8 | 113,1 | 166,4 | 231,0 | 379,4 |

5. ПОЛУЧЕНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Лиофобные дисперсные системы обладают большим избытком поверхностной энергии G^s , что обусловлено прежде всего высоким межфазным натяжением на границе раздела «дисперсная фаза – дисперсионная среда». Вследствие этого они неравновесны, термодинамически неустойчивы и для них характерно протекание процессов, приводящих к их разрушению, вплоть до разделения на две макрофазы. Лиофобные системы, в отличие от лиофильных дисперсных систем, не могут быть получены самопроизвольно. К таким системам относится большинство дисперсных систем. Это суспензии, золи, в том числе и аэрозоли, эмульсии, пены, т.е. все системы, у которых межфазное натяжение выше $\sigma_{кр}$, рассчитанного по уравнению Ребиндера – Шукина (4.1).

Лиофобные дисперсные системы получают методами *диспергирования* или *конденсации*. При диспергировании (дроблении) конденсированных тел совершается работа на их объемное деформирование W_0 и на образование новой поверхности W_n :

$$W = W_0 + W_n = kV + \sigma\Delta s = d^2(k_1d + k_2\sigma), \quad (5.1)$$

где V – объем тела; Δs – площадь образовавшейся поверхности; d – линейный размер тела (частиц); k , k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности.

Из уравнения (5.1) видно, что на первом этапе диспергирования (при больших значениях d) работа затрачивается преимущественно на упругое и пластическое деформирование тел ($k_1d \gg k_2\sigma$). Если же размеры частиц становятся небольшими, то, наоборот, $k_1d \ll k_2\sigma$ и полная работа диспергирования в основном определяется второй составляющей W_n , т.е. зависит от величины поверхностного натяжения дисперс-

ной фазы σ . Диспергирование может быть облегчено при введении в дисперсионную среду ПАВ (эффект Ребиндера). Диспергирование жидкостей проводят в центрифугах или с помощью форсунок, вращающихся дисков, ультразвуковых установок. Для диспергирования твердых веществ используют дробилки, вальцы, различного типа мельницы (шаровые, вибрационные, бисерные, струйные), дезинтеграторы и другие механические аппараты. Наиболее высокая дисперсность достигается при диспергировании в жидких средах с помощью коллоидных мельниц, но и в этом случае размеры частиц составляют не менее 0,5 мкм. Поэтому дисперсные системы с частицами меньших размеров получают вторым методом – методом конденсации.

При образовании дисперсных систем методами конденсации процесс протекает в две стадии. Вначале в системе, находящейся в пересыщенном состоянии, возникают мельчайшие зародыши новой термодинамически более устойчивой фазы. Далее происходит рост этих зародышей и формирование частиц дисперсной фазы.

Конденсация возможна только в системах, находящихся в пересыщенном состоянии. Это условие связано с тем, что возникающие зародыши благодаря большой кривизне поверхности имеют более высокое равновесное давление паров (для капелек жидкости) или более высокую растворимость (для твердых частиц). Поэтому в отсутствие пересыщения в системе имеющиеся зародыши будут исчезать. Размеры образующихся зародышей конденсации зависят от *степени пересыщения* γ системы. Эта зависимость выражается уравнением Кельвина (1.13). При конденсации из паровой фазы $\gamma = p/p_s$ (здесь p – давление пересыщенного пара над поверхностью зародышей радиусом r ; p_s – равновесное давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости). При конденсации из раствора $\gamma = c/c_s$ (здесь c – концентрация вещества в пересыщенном растворе, содержащем зародышевые частицы радиусом r ; c_s – равновесная растворимость вещества в присутствии макрофазы (крупных капель, кристаллов и т.п.).

Пересыщение в системе может достигаться либо за счет протекания химической реакции, приводящей к образованию нерастворимого или малорастворимого соединения, либо в результате изменения температуры, давления или состава растворителя. В соответствии с этим конденсационные методы получения лиофобных дисперсных систем подразделяют на *химические* и *физические*. Процессы конденсации могут происходить как на поверхности зародышей, самопроизвольно возникающих в системе в результате флуктуаций концентраций и плотности вещества, так и на уже имеющихся в системе поверхностях (примесных

частицах, стенках реактора и т.п.). В первом случае протекает гомогенная конденсация, во втором – гетерогенная.

Образование новой фазы в системе может происходить лишь при достижении определенной *критической степени пересыщения* γ_{cr} , соответствующей возникновению зародышей конденсации критического размера. Критическая степень пересыщения γ_{cr} системы и *критический радиус* r_{cr} зародышей конденсации связаны между собой следующим соотношением:

$$\ln \gamma_{cr} = \frac{2\sigma V_m}{RT r_{cr}}, \quad (5.2)$$

где σ – межфазное натяжение; V_m – молярный объем вещества.

При возникновении в лиофобных системах зародышевых частиц затрачивается работа на создание новой поверхности. Для жидких и газообразных фаз энергия Гиббса образования зародышей конденсации включает в себя две составляющие: поверхностную ΔG^S , отражающую их поверхностную энергию, и объемную (химическую) ΔG^V , связанную с переходом вещества в более стабильное состояние, в результате чего происходит изменение химического потенциала. Первая составляющая $\Delta G^S > 0$ и растет с увеличением радиуса r зародышевых частиц пропорционально его квадрату. Вторая составляющая $\Delta G^V < 0$ и по абсолютной величине пропорциональна r^3 . Вследствие этого функция $\Delta G = f(r)$ проходит через максимум (рис. 5.1).

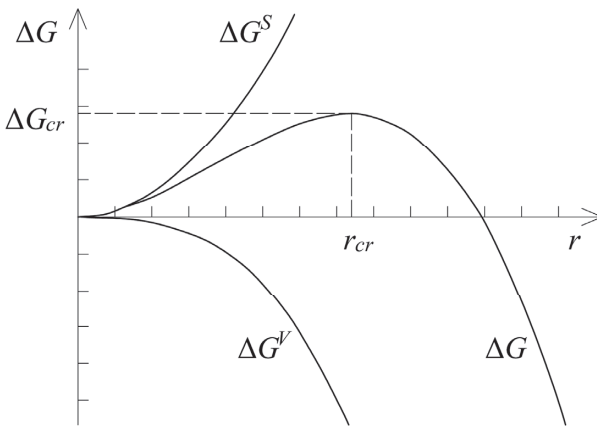


Рис. 5.1. Зависимость энергии Гиббса образования зародыша от его радиуса

Максимум на кривой $\Delta G(r)$ отвечает образованию зародышей конденсации радиусом r_{cr} . В этой точке зародышевые частицы находятся в неустойчивом равновесии с исходной пересыщенной фазой. Неустойчивый характер равновесия системы в

таких условиях проявляется в том, что при $\gamma < \gamma_{cr}$ возникающие зародыши конденсации имеют радиус $r < r_{cr}$ и самопроизвольно исчезают

(испаряются или растворяются). Состояние системы при $\gamma < \gamma_{cr}$ называют метастабильным, поскольку, в отсутствие посторонних центров конденсации такие системы, будучи пересыщенными (перегретыми, переохлажденными), могут существовать неопределенно долгое время. При $\gamma > \gamma_{cr}$, наоборот, происходит самопроизвольный рост зародышей, поскольку энергия Гиббса и в этом случае также уменьшается (см. рис. 5.1).

Энергия Гиббса образования зародышей конденсации критического размера составляет одну треть от их поверхностной энергии G^s :

$$\Delta G_{cr} = \frac{1}{3} \sigma s_{cr} = \frac{4}{3} \pi r_{cr}^2 \sigma. \quad (5.3)$$

Подставляя в уравнение (5.3) значение радиуса зародышей из (5.2), получаем

$$\Delta G_{cr} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3R^2 T^2 \ln^2 \gamma_{cr}}. \quad (5.4)$$

Анализ уравнений (5.2)–(5.4) показывает, что затрата работы при образовании зародышей конденсации в лиофобных системах тем меньше, чем меньше их размеры и межфазное натяжение. С ростом степени пересыщения значения ΔG_{cr} также уменьшаются, при этом размеры зародышей становятся меньше. Конечные размеры частиц, получаемых методами конденсации, зависят от соотношения скоростей процессов образования и роста зародышей, которые идут практически одновременно. Получению высокодисперсных систем способствует увеличение степени пересыщения γ и понижение скорости роста зародышевых частиц.

Поверхностная энергия G^s дисперсных систем при потере агрегативной устойчивости может уменьшаться в результате процессов *изотермической перегонки* (растворения частиц небольших размеров и роста крупных частиц) или *коагуляции*. Для свободnodисперсных лиофобных систем более характерны процессы коагуляции. При коагуляции происходит либо слияние частиц (капелек) – *коалесценция*, либо слипание (агрегация) частиц с образованием непосредственных контактов или с сохранением между ними поверхностных слоев (прослоек среды). Последнее имеет место, например, при *флокуляции* – образовании рыхлых агрегатов (флокул), в которых частицы связаны друг с другом мостиками из полимерных молекул. В зависимости от природы системы и концентрации дисперсной фазы коагуляция завершается или образованием небольших по размерам неседиментирующих агрегатов, или оса-

ждением агрегатов (при больших их размерах), или структурообразованием.

В процессе коалесценции, как и при изотермической перегонке, поверхностная энергия уменьшается в основном в результате сокращения площади поверхности дисперсной фазы, поскольку межфазное натяжение при этом остается почти неизменным. При образовании агрегатов площадь границы раздела фаз практически не изменяется и уменьшение величины G^s происходит преимущественно за счет частичной компенсации ненасыщенных молекулярных сил в зоне контактов между частицами, т.е. обуславливается снижением значений σ на этих участках их поверхности. Здесь поверхностная энергия изменяется не столь сильно, как это происходит при изотермической перегонке или коалесценции.

Несмотря на высокие значения G^s , лиофобные дисперсные системы могут быть агрегативно устойчивыми и не коагулировать сколь угодно долго. В этом случае их устойчивость к коагуляции обеспечивается наличием на частицах поверхностных слоев: сольватных, двойных электрических (ДЭС) или адсорбционных. Образование этих слоев приводит к снижению межфазного натяжения и созданию потенциального барьера, препятствующего сближению частиц на малые расстояния. Устойчивость дисперсных систем, стабилизированных таким образом, носит кинетический характер, поскольку при разрушении поверхностных слоев тем или иным способом и, соответственно, снятии потенциального барьера они становятся агрегативно неустойчивыми и коагулируют.

Кинетическая агрегативная устойчивость лиофобных систем определяется скоростью процесса коагуляции. Согласно теории кинетики коагуляции Смолуховского, суммарное число частиц v_Σ (неагрегированных и агрегированных) в единице объема системы ко времени τ составляет:

$$v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau} \quad \text{или} \quad v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}, \quad (5.5)$$

где v_0 – первоначальная численная концентрация частиц; $\theta = 1/(kv_0)$ – время половинной коагуляции; k – константа скорости коагуляции.

Константа k определяется соотношением

$$k = k_6 P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{или} \quad k = \frac{8k_B T}{3\eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5.6)$$

где k_6 – константа скорости быстрой коагуляции; P – стерический множитель, учитывающий благоприятные пространственные распо-

ложения частиц при столкновении; ΔE – энергия взаимодействия частиц, или потенциальный барьер; k_B – константа Больцмана; η – вязкость дисперсионной среды.

В отсутствие потенциального барьера ($\Delta E = 0$) при $P = 1$ происходит *быстрая коагуляция* дисперсных систем, при которой все столкновения частиц эффективны (завершаются их агрегацией). В этом случае константа скорости процесса равна константе быстрой коагуляции k_6 , которая зависит только от температуры системы и вязкости дисперсионной среды. При наличии потенциального барьера ($\Delta E \neq 0$) и $P \neq 1$ эффективность столкновений частиц снижается и происходит *медленная коагуляция* коллоидных систем. Уменьшение скорости коагуляции характеризуют величиной *фактора замедления коагуляции (коэффициента стабильности) W*:

$$W = \frac{k_6}{k} = \frac{1}{P} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (5.7)$$

При значительном потенциальном барьере ΔE , намного превышающем среднюю кинетическую энергию столкновения частиц $k_B T$, скорость коагуляции лиофобных дисперсных систем приближается к нулю и они становятся агрегативно устойчивыми. Устойчивость к коагуляции таких систем может обуславливаться действием следующих факторов стабилизации:

1. *Электростатического фактора*, связанного с уменьшением межфазного натяжения вследствие образования на поверхности частиц ДЭС (см. уравнение Липпмана (1.38)) и возникновением сил электростатического отталкивания при сближении на расстояния перекрытия ДЭС.

2. *Сольватного фактора*, заключающегося в уменьшении межфазного натяжения в результате взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой (см. уравнение Дюпре (1.16)) и образовании на поверхности частиц сольватных слоев, требующих совершения работы для их разрушения.

3. *Адсорбционного фактора*, обусловленного адсорбцией на межфазной поверхности молекул стабилизатора, вызывающей уменьшение σ в соответствии с уравнением Гиббса (1.23) и изменение межмолекулярных взаимодействий между частицами.

4. *Структурно-механического фактора*, связанного с формированием на поверхности частиц структурированных адсорбционных слоев из молекул полимеров или длинноцепочечных ПАВ, обладающих упругостью, достаточно высокой вязкостью и механической прочностью.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем в большинстве случаев обеспечивается действием нескольких факторов одновременно. Каждому фактору устойчивости соответствуют свои специфические способы нейтрализации. Так, действие электростатического фактора стабилизации может быть снижено или даже исключено при введении в систему электролитов, вызывающих существенные изменения в структуре ДЭС. Сольватные слои могут быть разрушены в результате лиофобизации поверхности частиц, а адсорбционные слои – вследствие десорбции стабилизатора, например при сильном разбавлении дисперсной системы. Действие структурно-механического фактора можно устранить путем разрушения структуры адсорбционных слоев, например за счет добавления веществ, вызывающих лиофобизацию поверхности частиц, или за счет воздействия механических полей, нагревания системы.

Количественно действие указанных факторов стабилизации можно описать, рассматривая поверхностные силы, возникающие между сближающимися частицами, в соответствии с *теорией устойчивости дисперсных систем ДЛФО* (Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека). Согласно этой теории, в тонких пленках между частицами в результате действия поверхностных сил создается так называемое *расклинивающее давление* (Π). Это давление является избыточным и равно разности между давлением p , с которым тонкая пленка действует на ограничивающие ее поверхности частиц, и давлением p_0 в объеме дисперсионной среды (жидкости или газа):

$$\Pi = p - p_0. \quad (5.8)$$

Расклинивающее давление возникает при зазорах h между взаимодействующими частицами, на которых защитные поверхностные слои или поля поверхностных сил (молекулярных) перекрываются, т.е. при $h < 2\delta$ (δ – *толщина поверхностного слоя или расстояние действия поля поверхностных сил*). В зависимости от природы поверхностных сил, расклинивающее давление может быть положительным или отрицательным. Если поверхностные силы вызывают притяжение частиц, давление $\Pi < 0$ и толщина прослоек между их поверхностями самопроизвольно уменьшается. Если же при взаимодействии частиц преобладают силы отталкивания, давление $\Pi > 0$ и зазор между ними, наоборот, увеличивается.

Поскольку поверхностные силы могут иметь различную природу, расклинивающее давление Π является суммарным параметром, включающим несколько составляющих. В общем случае можно записать:

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_v(h) + \Pi_c(h) + \Pi_a(h) + \Pi_{степ}(h), \quad (5.9)$$

где P_m – молекулярная; $P_э$ – электростатическая; P_c – структурная; P_a – адсорбционная; $P_{стер}$ – стерическая составляющие расклинивающего давления.

Молекулярная составляющая расклинивающего давления $P_m < 0$. Она обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, прежде всего лондоновскими силами дисперсионного взаимодействия. Электростатическая составляющая $P_э$ проявляется при перекрытии диффузных частей ДЭС и при взаимодействии одноименно заряженных частиц вызывает их отталкивание. Структурная составляющая P_c возникает при перекрытии поверхностных слоев из ориентированных определенным образом молекул дисперсионной среды, которые создают структуру, отличающуюся от равновесной в объеме. Составляющая P_a связана с перекрытием адсорбционных слоев из молекул недиссоциирующих веществ. Стерическая составляющая $P_{стер}$ проявляется при перекрытии или взаимной деформации адсорбционных слоев большой толщины (из молекул неионных полимеров и ПАВ). Составляющие P_c , P_a и $P_{стер}$ могут быть как положительными, так и отрицательными. Следует отметить, что развитых теорий этих составляющих расклинивающего давления пока еще не существует, и они в настоящее время только разрабатываются.

Изотермы расклинивающего давления $\Pi(h)$ позволяют рассчитать потенциальные кривые парного взаимодействия частиц. В классическом варианте теория ДЛФО рассматривает только первые две составляющие расклинивающего давления P_m и $P_э$. В этом случае энергия взаимодействия частиц пластинчатой формы (плоскопараллельных пластин) равна

$$U_{пл}(h) = 2\varepsilon_0 \varepsilon \kappa \varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (5.10)$$

где ε_0 – электрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; φ_δ – электрический потенциал диффузного слоя; κ – величина, обратная толщине диффузного слоя; A^* – константа Гамакера.

Энергию взаимодействия плоскопараллельных пластин рассчитывают в Дж/м². Уравнение (5.10) применимо для слабо заряженных ($\varphi_\delta < 25$ мВ) частиц-пластин, и если h не превышает 20 нм. Если $h > 20$ нм, при расчете молекулярной составляющей $U_{пл}(h)$ необходимо вводить поправку на электромагнитное запаздывание, что приводит к более резкому убыванию энергии молекулярного притяжения частиц с расстоянием ($U_m \sim h^{-3}$).

Постоянная A^* в уравнении (5.10) является сложной константой Гамакера и отражает природу веществ частиц и дисперсионной среды. В двухфазных системах в первом приближении ее можно выразить как:

$$A^* = A_1 + A_2 - 2 A_{12}, \quad (5.11)$$

где A_1 – константа Гамакера для дисперсной фазы; A_2 – константа Гамакера для дисперсионной среды; A_{12} – постоянная, учитывающая взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой.

Чем полярнее фазы дисперсной системы, тем больше величины A_1 и A_2 , а соответственно, и A^* . Для лиофобных систем значения A^* могут составлять 10^{-19} Дж и выше. При усилении взаимодействия между частицами и дисперсионной средой (при сближении фаз по химическому составу и строению) постоянная A_{12} повышается и значения A^* уменьшаются.

При больших потенциалах φ_δ и расстояниях между частицами-пластинами энергия их взаимодействия $U_{nl}(h)$ определяется уравнением

$$U_{nl}(h) = \frac{64c}{\kappa} \frac{RT}{\gamma^2} e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (5.12)$$

где c_0 – концентрация противополононов в дисперсионной среде;

$$\gamma = \frac{\exp[zF\varphi_\delta / (2RT)] - 1}{\exp[zF\varphi_\delta / (2RT)] + 1}; \quad z - \text{заряд противополононов.}$$

Дисперсные системы в большинстве случаев содержат частицы, имеющие искривленную поверхность (сферической, эллипсоидальной или цилиндрической формы). При рассмотрении взаимодействия таких частиц необходимо учитывать их взаимную ориентацию и радиус кривизны. В связи с этим для расчета силы $F(h)$ и энергии $U(h)$ парного взаимодействия неплоских частиц используют следующие формулы:

$$F(h) = CU_{nl}(h), \quad (5.13)$$

$$U(h) = \int_h^\infty F(h)dh, \quad (5.14)$$

где C – коэффициент, зависящий от формы и размеров (радиуса кривизны в зоне контакта) частиц.

При взаимодействии двух сферических частиц радиусами r_1 и r_2 коэффициент $C = 2\pi r_1 r_2 / (r_1 + r_2)$. Если $r_1 = r_2$, коэффициент $C = \pi r$. Тогда из уравнений (5.10), (5.13) и (5.14) имеем

$$U(h) = 2\pi\epsilon_0\epsilon r\varphi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] - \frac{A^* r}{12h}, \quad (5.15)$$

где h – расстояние между частицами в месте наибольшего сближения.

Уравнение (5.15) применимо при условии, если радиус частиц r существенно больше толщины диффузного слоя $\lambda = 1/\kappa$.

На рис. 5.2, *а* приведен типичный для взаимодействия частиц вид потенциальной кривой $U(h)$. На изотерме $U(h)$ имеются два минимума: первый U^{\min} – более глубокий на близких расстояниях h_1 , отвечающий необратимой агрегации частиц, и второй U^{\min} – менее глубокий на дальних расстояниях h_2 (здесь частицы агрегируют обратимо), а также максимум U^{\max} в области средних расстояний, соответствующий потенциальному барьеру ΔE . Наличие двух минимумов и максимума на

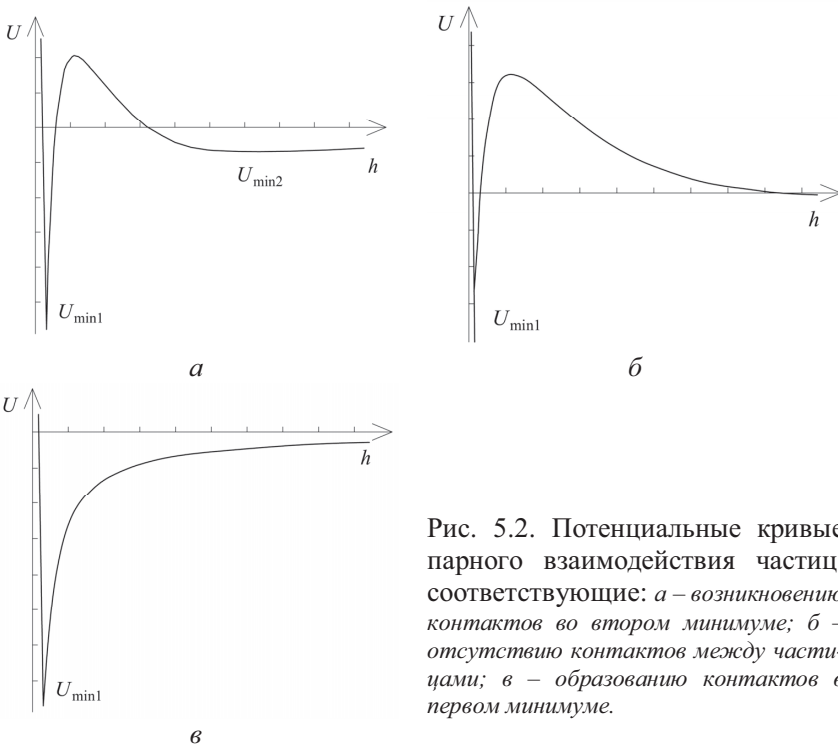


Рис. 5.2. Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц, соответствующие: *а* – возникновению контактов во втором минимуме; *б* – отсутствию контактов между частицами; *в* – образованию контактов в первом минимуме.

изотермах $U(h)$ связано с тем, что силы молекулярного притяжения частиц уменьшаются с расстоянием по степенному закону, а силы электростатического отталкивания – по экспоненте, т.е. более резко. В результате этого на больших и малых расстояниях h между частицами преобладают силы притяжения, а на средних h – силы отталкивания.

Первый минимум имеет конечную глубину, поскольку при очень малых зазорах h между взаимодействующими частицами возникают силы борновского отталкивания электронных оболочек. Кроме того, при этих h могут действовать другие составляющие расклинивающего давления ($P_c, P_a, P_{стер}$).

Поскольку энергии притяжения и отталкивания частиц пропорциональны их размерам, глубина первичного и вторичного минимумов, а также высота U^{\max} увеличиваются с ростом r . Это означает, что вероятность агрегации частиц на дальних расстояниях (во вторичном минимуме) при увеличении их размеров повышается.

Агрегация частиц на дальних расстояниях может происходить лишь тогда, когда высота энергетического барьера $U^{\max} > (10-15)k_B T$. То есть существенно превышает среднюю энергию столкновения двух частиц, равную $k_B T$, а глубина второго минимума $|U^{\min}| > k_B T$. В этом случае между частицами возникают непрочные и обратимые контакты, легко разрушающиеся при механическом воздействии на систему.

В соответствии с теорией агрегативной устойчивости дисперсных систем возможны и другие варианты потенциальных кривых парного взаимодействия. В варианте, показанном на рис. 5.2, б, на потенциальной кривой второй минимум отсутствует, имеются только ближний энергетический минимум U^{\min} и потенциальный барьер U^{\max} , что характерно для высокодисперсных систем. Если $U^{\max} > (10-15)k_B T$. Такой вид зависимости $U = f(h)$ отражает состояние агрегативной устойчивости лиофобной системы. В данном случае она устойчива к агрегации кинетически и обеспечивается наличием на поверхности частиц того или иного стабилизатора, то есть действием электростатического, адсорбционно-сольватного или структурно-механического факторов стабилизации.

В варианте, приведенном на рис. 5.2, в, энергетический барьер $U^{\max} = 0$ и вся потенциальная кривая лежит в области отрицательных значений энергии взаимодействия. Такой вид зависимости $U = f(h)$ соответствует неустойчивому состоянию системы, в которой частицы, независимо от их размеров, агрегируют на близких расстояниях – в первом энергетическом минимуме. В этом случае между частицами образуются прочные контакты, которые чаще всего являются необратимыми.

Коагуляция лиофобных дисперсных систем может происходить в результате различных внешних воздействий, например при механическом воздействии (ультразвука), действии электрического поля, при нагревании или замораживании системы. Коагуляция лиофобных золей может быть вызвана также их сильным разбавлением или концентрированием. Наиболее часто коагуляцию дисперсных систем вызывают добавлением электролитов. Различают два типа электролитной коагуляции коллоидных систем: *нейтрализационную коагуляцию*, происходящую в результате снижения поверхностного потенциала частиц (см. рис 3.2 и 3.3) и *концентрационную коагуляцию*, протекающую вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя (потенциал поверхности в этом случае не изменяется). Концентрационная коагуляция обычно наблюдается в сильно заряженных дисперсных системах.

Введение электролитов снижает высоту потенциального барьера (см. рис. 5.2), но при небольших концентрациях электролита энергетический барьер остается достаточно большим и коагуляции частиц не происходит. С увеличением содержания электролита в системе скорость коагуляции растет. При определенной для данной системы критической концентрации электролита c_{cr} потенциальный барьер ΔE полностью исчезает и скорость процесса достигает максимального значения. Эту концентрацию электролита, выше которой скорость коагуляции остается постоянной, принято называть *порогом быстрой коагуляции*.

При электролитной коагуляции по концентрационному механизму (для сильно заряженных частиц) порог коагуляции c_{cr} в соответствии с законом Дерягина (обоснование эмпирического правила Шульце – Гарди) обратно пропорционален заряду z противоионов в шестой степени, т. е.

$$c_{cr} = \frac{\text{const}}{z^6}. \quad (5.16)$$

При нейтрализационной коагуляции (при малых потенциалах поверхности ϕ_0 частиц) показатель степени при z в уравнении (5.16) уменьшается до двух (правило Эйлера – Корфа).

Работа 23. Синтез гидрозоля гидроксида железа, изучение его коагуляции и стабилизации

Цель работы: синтез гидрозоля гидроксида железа конденсационным методом; определение порогов коагуляции золя электролитами, содержащими одно- и двухзарядные противоионы;

определение защитного числа стабилизатора (высокомолекулярного соединения).

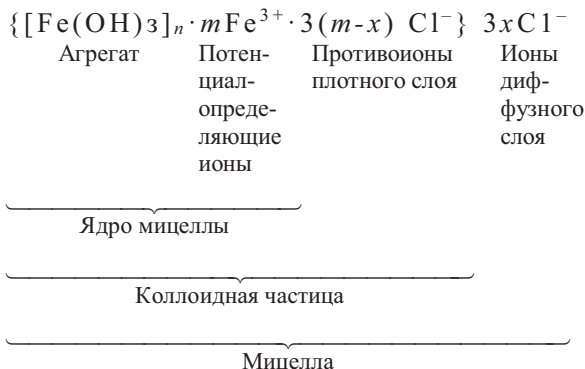
Гидрозо́ль гидроксида железа синтезируют методом конденсации путем проведения реакции гидролиза хлорида железа при 100°C:



Реакция гидролиза FeCl_3 идет интенсивно с образованием высокодисперсных нерастворимых в воде частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Коллоидно-химические свойства золя гидроксида железа во многом определяются наличием на поверхности дисперсных частиц двойных электрических слоев (ДЭС). Частицы, на поверхности которых имеются ДЭС, называют мицеллами.

Формулу мицеллы золя гидроксида железа можно записать следующим образом:



Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат, состоящий из множества молекул $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$, где n – число молекул, входящих в агрегат. Поверхность агрегата может заряжаться благодаря избирательной адсорбции ионов из дисперсионной среды или диссоциации молекул в поверхностном слое агрегата. В соответствии с правилом Фаянса – Панета адсорбируются преимущественно ионы, входящие в состав агрегата либо специфически взаимодействующие с ним. Ионы, сообщаемые агрегату поверхностный заряд, называются потенциалопределяющими. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами образует ядро мицеллы. При данном методе получения золя гидроксида железа ядро $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n \cdot m \text{Fe}^{3+}$ имеет положительный поверхностный заряд за счет адсорбции ионов Fe^{3+} из среды (m – число адсорбированных ионов). Присутствие ионов Fe^{3+} в дисперсионной среде обусловлено неполным протеканием гидролиза FeCl_3 . Заряд ядра мицеллы компенсируется эквивалентным зарядом противоположно заряженных ионов – проти-

воионов, расположенных в объеме среды. Противоионы, находящиеся непосредственно у поверхности ядра (на расстояниях, близких к диаметрам ионов), помимо электростатических сил испытывают силы адсорбционного притяжения поверхности. Поэтому они особо прочно связаны с ядром мицеллы и носят название противоионов адсорбционного слоя (их число $m - x$). Остальные противоионы составляют диффузно построенную ионную оболочку и называются противоионами диффузного слоя (их число соответствует x).

Мицелла гидрофобного золя является электронейтральной. В формуле мицеллы границы коллоидной частицы обозначены фигурными скобками.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем, на поверхности частиц которых возникает ДЭС, обеспечивается преимущественно электростатическим фактором стабилизации и обусловливается действием электростатической составляющей расклинивающего давления Π . Поэтому энергия отталкивания частиц в таких системах в значительной степени определяется структурой ДЭС, и прежде всего толщиной их диффузной части λ и величиной потенциала $\phi\delta$.

Толщина диффузного слоя, в свою очередь, зависит от ионной силы дисперсионной среды. При увеличении ионной силы среды толщина диффузного слоя λ уменьшается и энергия электростатического отталкивания также становится меньше.

Исходный, синтезированный путем гидролиза золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ кинетически устойчив к коагуляции, поскольку при малой ионной силе среды силы электростатического отталкивания частиц создают большой потенциальный барьер ΔE , практически исключая их агрегацию в первичном минимуме (см. рис. 5.2). При введении в золь электролита ионная сила дисперсионной среды увеличивается и λ соответственно уменьшается. В результате энергия электростатического отталкивания частиц гидроксида железа снижается, потенциальный барьер ΔE также уменьшается. При определенной концентрации электролита в системе начинается процесс агрегации частиц. В зависимости от концентрации электролита может происходить медленная или быстрая коагуляция золя. Последняя начинается при критической концентрации электролита c_{cr} , отвечающей порогу быстрой коагуляции, при которой потенциальный барьер ΔE становится равным нулю.

Значение c_{cr} зависит от заряда z коагулирующих ионов (протоионов). В случае концентрационной коагуляции, обусловленной сжатием ДЭС, порог коагуляции (c_{cr}) обратно пропорционален заряду протоиона в шестой степени (см. уравнение Дерягина (5.16)). При

нейтрализационной коагуляции, связанной в первую очередь с уменьшением поверхностного потенциала частиц, порог коагуляции обратно пропорционален заряду противоиона в квадрате.

В процессе коагуляции высокодисперсного золя гидроксида железа образуются сравнительно небольшие по размерам седиментационно-устойчивые агрегаты. Поэтому исследование коагуляции частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ удобнее всего проводить с помощью турбидиметрического метода (см. лабораторную работу 11). Применимость этого метода основывается на зависимости интенсивности светорассеяния от размеров частиц. При коагуляции частиц она повышается, соответственно увеличивается оптическая плотность золя. Поскольку при прохождении светового потока через окрашенные золи часть света рассеивается, а часть поглощается, то при изучении коагуляции в таких системах методом турбидиметрии необходимо исключить поглощение света. Для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ это можно достичь, проводя измерения при длине волны падающего света $\lambda \approx 620 \text{ нм}$.

Порог быстрой коагуляции находят по пороговому объему электролита V_{cr} (мл), при котором оптическая плотность золя становится максимальной, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется (см. рис. 5.3). Значение c_{cr} рассчитывают по формуле

$$c_{cr} = \frac{c_{эл} V_{cr}}{V}, \quad (5.17)$$

где $c_{эл}$ – концентрация введенного электролита, моль/л; V – объем системы, мл.

Для предотвращения агрегации частиц и защиты гидрозолей и гидросуспензий от коагулирующего действия электролитов применяют высокомолекулярные соединения, растворимые в воде, например белки, поливиниловый спирт, крахмал, декстрин или коллоидные ПАВ. Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционных гелеобразных пленок и связано как с уменьшением межфазного натяжения, так и со структурно-механическими свойствами поверхностного слоя.

Защитная способность полимеров или ПАВ относительно выбранного золя характеризуется защитным числом S – количеством вещества, требуемого для стабилизации единицы объема золя. Защитное число S , как и порог коагуляции $c_{ск}$, определяют методом турбидиметрии. Защитное число S (г/л золя) вычисляют по уравнению

$$S = \frac{c_{ст} V_{защ}}{V}, \quad (5.18)$$

где $c_{ст}$ – концентрация раствора стабилизатора, г/л; $V_{защ}$ – объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл.

Значение $V_{защ}$ соответствует объему стабилизатора в золе, содержащем пороговый объем V_{cr} электролита, при котором на кривой зависимости $D = f(V_{cm})$ появляется нижний горизонтальный участок (см. рис. 5.4).

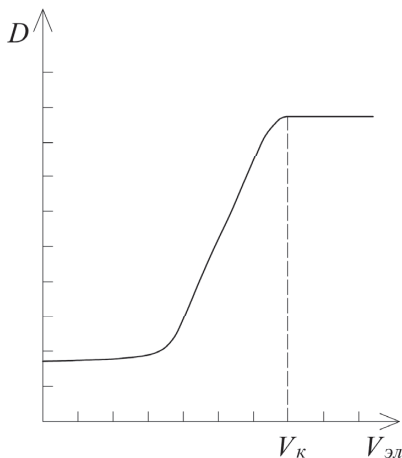


Рис. 5.3. Зависимость оптической плотности D золя от объема электролита-коагулятора $V_{эл}$

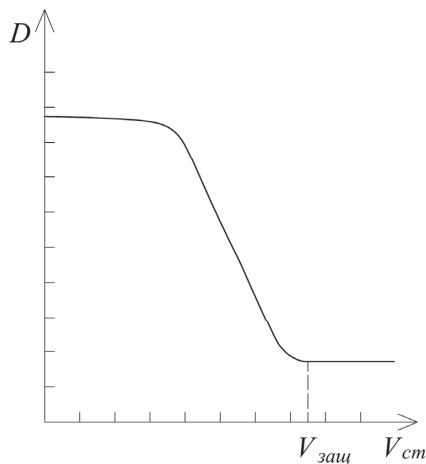


Рис. 5.4. Зависимость оптической плотности D золя от объема раствора-стабилизатора $V_{см}$

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Фотоэлектроколориметр.
- Электрическая плитка.
- Коническая колба емкостью 250 мл.
- Пробирки емкостью 20 мл.
- Бюретки емкостью 25 мл и градуированные пипетки.
- 2% (масс.) раствор хлорида железа (III).
- 0,00125M раствор сульфата натрия.
- 0,5 M раствор ацетата натрия.
- 0,01%-ный (мас.) раствор желатины.

Для получения гидрозольа $Fe(OH)_3$ в колбу с 250 мл кипящей дистиллированной воды аккуратно вливают 10 мл раствора хлорида желе-

за. Образовавшийся золя, красно-коричневого цвета, охлаждают до комнатной температуры.

В 10 пробирок наливают по 10 мл золя и воду в объеме, указанном в табл. 5.1.

Таблица 5.1. *Составы образцов золя для определения порога быстрой коагуляции*

| Номер пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объем воды, мл. | 10,0 | 9,0 | 8,5 | 8,0 | 7,5 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 5,5 | 5,0 |
| Объем электролита $V_{эл}$, мл | 0 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 |

Далее исследуют коагуляцию образцов золя гидроксида железа при введении в них растворов сульфата или ацетата натрия путем измерения оптической плотности полученных систем. Объемы электролита в образцах указаны в табл. 5.1.

Электролит вводят в каждую пробу золя за 2 мин непосредственно перед измерением ее оптической плотности. Измеряют оптическую плотность золя в каждом образце с помощью фотоэлектроколориметра.

Полученные данные записывают в табл. 5.2.

Таблица 5.2. *Результаты исследования коагуляции золя гидроксида железа оптическим методом*

| Объем электролита $V_{эл}$, мл | Оптическая плотность золя D | |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | Электролит CH_3COONa | Электролит Na_2SO_4 |
| | | |

Далее по полученным данным строят графики зависимостей $D = f(V_{эл})$ и по ним находят пороговые объемы электролита V_{cr} , вызывающие быструю коагуляцию золя. По формуле (5.17) рассчитывают значения c_{cr} . Сравнивают найденные значения c_{cr} для Na_2SO_4 и CH_3COONa и делают вывод о характере электролитной коагуляции исследуемого золя.

Затем определяют защитное число полимера – желатины относительно золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для этого готовят 10 проб, наливая в пробирки золь и растворы в объеме и последовательности, указанных в табл. 5.3.

Таблица 5.3. *Состав образцов для определения защитного числа*

| Номер пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| Объем золя, мл | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Объем воды, мл | До 20 мл, учитывая объемы золя, раствора желатины и электролита | | | | | | | | | |
| Объем раствора желатины V_{cm} , мл | 5,0 | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 0,5 | 0 |
| Объем электролита, мл | В объеме, равном V_{cr} | | | | | | | | | |

Как и в предыдущем случае, общий объем проб должен быть одинаковым и составлять 20 мл. Электролит-коагулятор добавляют через 15 мин после введения желатины (такое время необходимо для адсорбции молекул желатины на частицах золя). Оптическую плотность золя измеряют через 2 мин после введения электролита. Значения D записывают в табл. 5.4.

Таблица 5.4. *Экспериментальные данные для определения защитного числа желатины*

| № пробирки | Объем раствора желатины V_{cm} , мл | Оптическая плотность золя D |
|------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| | | |

Строят график зависимости $D = f(V_{cm})$. Находят объем раствора желатины $V_{защ}$, необходимый для предотвращения коагуляции золя, и по формуле (5.18) рассчитывают защитное число S .

Работа 24. Исследование кинетики коагуляции латексов

Цель работы: изучение кинетики коагуляции латексов электролитами с одно- и двухзарядными катионами; определение порогов коагуляции; расчет фактора стабильности и энергетического

барьера отталкивания; расчет константы скорости быстрой коагуляции и сравнение ее значения с теоретической величиной.

Кинетику электролитной коагуляции латексов, являющихся «белыми» золями, удобно исследовать оптическим методом.

Используя уравнение Рэля (2.36), для оптической плотности латекса, в котором протекает электролитная коагуляция, в общем случае можно записать

$$D = \frac{l}{2,3} \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \sum_{m=1}^{\infty} v_m V_m^2, \quad (5.19)$$

где l – длина слоя латекса, рассеивающего свет; λ – длина волны падающего света; n_1 , n_0 – показатели преломления соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды; v_m , V_m – численная концентрация и объем m -мерных частиц.

Комбинируя уравнение (5.19) с уравнением Смолуховского (5.5), для начального момента коагуляции, когда практически все частицы одинарны, получаем

$$D = A v_0 V_1^2 (1 + k v_0 \tau), \quad (5.20)$$

где v_0 – численная концентрация исходного латекса (до коагуляции); k – константа скорости коагуляции; $V_1 = c/(\rho v_0)$ – объем одинарной частицы в исходном латексе; c – массовая концентрация золя; ρ – плотность вещества дисперсной фазы; A – константа, равная

$$A = \frac{l}{2,3} \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2.$$

Из уравнения (5.20) следует, что в начальный период коагуляции оптическая плотность латекса линейно зависит от времени, что позволяет рассчитать константу скорости коагуляции, поскольку

$$\frac{dD}{d\tau} = A v_0^2 V_1^2 k = \frac{A c^2 k}{\rho^2}. \quad (5.21)$$

Как уже отмечалось выше, уравнение (5.20), а следовательно, и уравнение (5.21) справедливы только в начальный период коагуляции, когда еще можно пренебречь ростом размеров агрегатов. Вследствие этого для расчета k следует использовать только начальный участок зависимости $D = f(\tau)$, то есть

$$k = \frac{\rho^2}{A c^2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}. \quad (5.22)$$

Теоретическое значение константы быстрой коагуляции можно рассчитать по уравнению

$$k_{\bar{o}} = \frac{8k_B T}{3\eta}. \quad (5.23)$$

С ростом концентрации электролита в золе потенциальный барьер ΔE уменьшается, скорость коагуляции частиц возрастает, соответственно этому увеличивается значение $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$. Это позволяет по графической зависимости $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ от концентрации электролита $c_{эл}$ определять порог быстрой коагуляции c_{cr} золя, когда $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau} = \text{const}$ и $k = k_{\bar{o}}$ (рис. 5.5).

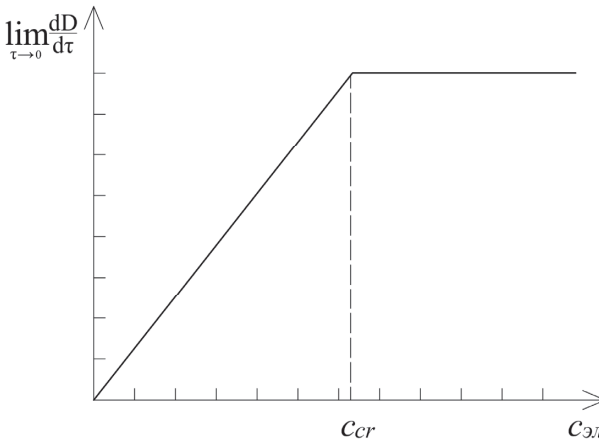


Рис. 5.5. Зависимость $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ от концентрации электролита $c_{эл}$ в золе

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Прибор для измерения оптической плотности, например фотоэлектроколориметр.
- Кюветы емкостью 10 мл, 2 шт.
- Секундомер.
- Пипетки емкостью 1 и 5 мл.

- Шприц емкостью 1 мл.
- Полистирольный латекс, 0,1%-ный (мас.).
- Электролиты: 5 М раствор NaCl и 0,5 М раствор BaCl₂.

Часть 1. Исследование влияния электролитов с одно- и двухзарядными коагулирующими катионами на кинетику коагуляции латекса

Для изучения кинетики электролитной коагуляции латексов используют оптический метод, определяя оптическую плотность серии проб латексов после введения в них электролита.

Исследуют две серии проб, содержащих 5 мл латекса, воду и электролит (в одной серии – хлорид натрия, в другой – хлорид бария). Состав образцов приведен в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Состав образцов для исследования кинетики коагуляции

| Номер пробы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объем воды, мл. | 4,5 | 4,4 | 4,3 | 4,2 | 4,1 | 4,0 |
| Объем электролита, мл | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |

Концентрация латекса во всех пробах равна 0,05% (мас.), объем каждой пробы 10 мл. Способ измерения оптической плотности указывается преподавателем. Измерение D проводят при длине волны $\lambda_{\text{вас}} = 520$.

Сначала измеряют оптическую плотность латекса без добавления электролита. Для этого в кювету фотоэлектроколориметра наливают 5 мл исходного латекса ($c = 0,1\%$) и 5 мл воды и проводят измерение, как указано выше.

Затем измеряют оптическую плотность латекса в присутствии электролитов. Для этого в кювету вводят латекс исходной концентрации объемом 5 мл и воду от 4,0 до 4,5 мл (в зависимости от объема электролита, добавляемого затем в латекс). Кювету устанавливают в кюветодержатель и помещают ее в световой поток. Затем в кювету с помощью шприца или пипетки быстро вводят точно отмеренный объем электролита и регистрируют D латекса через каждые 15 с в течение 3–5 мин.

Результаты, полученные при исследовании коагуляции латекса под действием электролита, записывают в табл. 5.6.

Таблица 5.6. *Данные по исследованию кинетики коагуляции*

| Номер пробы | Электролит | Концентрация электролита, моль/л | Время после введения электролита τ , с | Оптическая плотность D в момент τ | $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ |
|-------------|------------|----------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | | | | | |

По полученным результатам строят графики зависимости $D = f(\tau)$ при разных концентрациях электролитов. На начальных линейных участках определяют $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ (при всех значениях концентрации электролитов).

Для каждого электролита по найденным значениям $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ строят график зависимости $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau} = f(c_{эл})$ и по нему определяют пороги быстрой коагуляции латекса электролитами с одно- и двухзарядными коагулирующими катионами (c_{cr1} и c_{cr2} соответственно). Рассчитывают отношение найденных значений порогов быстрой коагуляции c_{cr1}/c_{cr2} .

Рассчитанное отношение сопоставляют с отношением порогов быстрой коагуляции, которое следует из закона Дерягина (см. уравнение (5.16)).

По значениям $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ при c_{cr1} и c_{cr2} с помощью уравнения (5.22) рассчитывают константы скорости коагуляции k_{δ} латекса исследуемыми электролитами. Экспериментально найденные значения k_{δ} сравнивают с теоретическими значениями, рассчитанными по уравнению (5.23).

Часть 2. Изучение влияния электролитов на кинетические параметры коагуляции латекса

Экспериментально исследуют зависимость оптической плотности латекса при разных концентрациях хлорида натрия (меньше порогов быстрой коагуляции). Методику работы см. в части 1. Результаты записывают в таблицу, аналогичную табл. 5.6.

По уравнениям (5.7), (5.22) и (5.23) рассчитывают значения констант скорости коагуляции k и k_{δ} , коэффициент стабильности W и потенциальный барьер ΔE , принимая $P = 1$. Строят зависимость $\Delta E = f(c_{эл})$. Объясняют полученные результаты.

Часть 3. Изучение влияния степени адсорбционной насыщенности частиц молекулами ПАВ на кинетику коагуляции латекса

Для выполнения этой части работы определяют пороги быстрой коагуляции латексов с различной степенью адсорбционной насыщенности поверхности частиц молекулами ПАВ. Используют латексы со степенью адсорбционной насыщенности $\theta_i = 0,2; 0,5$ и $0,8$. В качестве электролита-коагулятора используют 5 М раствор хлорида натрия. Для каждого образца латекса (с определенным значением θ_i) исследуют серию проб, содержащих 5 мл исходного латекса, воду и электролит. Состав этих образцов приведен в табл. 5.7.

Таблица 5.7. Состав образцов для изучения влияния на кинетику коагуляции латекса

| Номер пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объем воды, мл | 4,7 | 4,6 | 4,5 | 4,4 | 4,3 | 4,2 | 4,1 | 4,0 |
| Объем электролита, мл | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |

Измерения оптической плотности проводят по методике, описанной в первой части работы. Результаты опытов записывают в таблицу, аналогичную табл. 5.6.

По полученным кинетическим данным $D = f(c_{эл})$ для каждого образца латекса определяют порог быстрой коагуляции c_{cr} и константу скорости коагуляции k . Методика определения c_{cr} и k описана в первой части работы.

По экспериментально найденному значению константы скорости коагуляции k и теоретически рассчитанной константе скорости быстрой коагуляции k_b латекса (см. уравнение (5.23)) вычисляют значения коэффициентов стабильности W (см. уравнение (5.7)) и анализируют полученные экспериментальные и расчетные результаты.

Работа 25. Получение эмульсий и изучение их свойств

Цель работы: получение эмульсии, определение ее типа и изучение ее устойчивости; получение обратной эмульсии.

Различают два основных типа эмульсий: дисперсии масла в воде (м/в) и дисперсии воды в масле (в/м). Первые относятся к эмульсиям прямого типа, вторые – к эмульсиям обратного типа.

В зависимости от содержания дисперсной фазы эмульсии классифицируют на разбавленные (объемная концентрация дисперсной фазы

ф менее 1%), концентрированные (ф до 74%) и высококонцентрированные (ф свыше 74%).

Большинство эмульсий – типично лиофобные дисперсные системы. Потеря ими агрегативной устойчивости может быть обусловлена процессами изотермической перегонки или коагуляции (коалесценции капель) и обычно сопровождается потерей седиментационной устойчивости, то есть расслоением системы. В качестве меры устойчивости эмульсии можно принять время существования определенного объема эмульсии до ее полного расслоения.

Устойчивость эмульсии повышают введением в систему стабилизатора (эмульгатора), в качестве которого можно использовать ПАВ, высокомолекулярные соединения и электролиты. Агрегативная устойчивость эмульсий определяется теми же факторами, которые обуславливают устойчивость к коагуляции других лиофобных дисперсных систем.

Разбавленные эмульсии могут быть достаточно устойчивы в присутствии таких слабых эмульгаторов, как электролиты. Устойчивость таких эмульсий связана в основном с наличием двойного электрического слоя на частицах дисперсной фазы. Устойчивость концентрированных и высококонцентрированных эмульсий в большинстве случаев определяется действием структурно-механического барьера при образовании адсорбционных слоев эмульгатора. Характерно, что образующиеся межфазные адсорбционные слои обуславливают плавное изменение свойств переходной зоны на границе раздела двух жидких фаз, увеличивая лиофильность частиц дисперсной фазы. Наиболее сильное стабилизирующее действие оказывают высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ (мыла, неионогенные ПАВ), адсорбционные слои которых имеют гелеобразную структуру и сильно гидратированы.

Тип эмульсии, образующейся при механическом диспергировании, в значительной мере зависит от соотношения объемов фаз. Жидкость, содержащаяся в большем объеме, обычно становится дисперсионной средой. При равном объемном содержании двух жидкостей при диспергировании возникают эмульсии обоих типов, но «выживает» та из них, которая имеет более высокую агрегативную устойчивость и определяется природой эмульгатора. Способность эмульгатора обеспечивать устойчивость эмульсии того или иного типа определяется его энергией взаимодействия с полярной и неполярной средами, которая может быть охарактеризована при помощи полуэмпирической характеристики – числа гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) поверхностно-активных веществ. ПАВ, имеющие низкие значения ГЛБ (2–6), лучше

растворимы в органических средах и стабилизируют эмульсии в/м, тогда как при ГЛБ = 12–18 ПАВ лучше растворяются в воде и стабилизируют эмульсии м/в.

Щелочные соли жирных кислот средней молекулярной массы всегда дают эмульсии типа м/в, а соли двухвалентных металлов, например магния, – эмульсии в/м. При постепенном увеличении концентрации двухвалентных ионов в эмульсии м/в, стабилизированной мылом с однозарядным катионом металла, происходит обращение эмульсии и ее переход в эмульсию типа в/м.

Особый случай представляет стабилизация эмульсий высокодисперсными порошками. Такая стабилизация возможна при ограниченном избирательном смачивании порошков (при краевом угле θ больше 0°). При этом порошки лучше стабилизируют ту фазу, которая хуже смачивается. Так, частицы гидрофильного мела «бронируют» масляную фазу и не позволяют коалесцировать каплям масла в водной дисперсионной среде. Таким образом, краевой угол, характеризующий избирательное смачивание, при объяснении стабилизации эмульсий тонкодисперсными порошками является аналогом ГЛБ молекул ПАВ.

На практике тип эмульсий определяют следующими методами. По методу разбавления – каплю эмульсии вносят в пробирку с водой. Если капля равномерно распределяется в воде, это эмульсия м/в. Капля эмульсии в/м диспергироваться в воде не будет. Согласно методу окрашивания непрерывной фазы, несколько кристаллов водорастворимого красителя, например метилового оранжевого или метилового синего, окрашивают эмульсию м/в равномерно по всему объему. Эмульсия в/м равномерно окрашивается по всему объему жирорастворимым красителем. Тип эмульсий можно определить также по ее электропроводности (метод электропроводности). Высокие значения электропроводности указывают на то, что дисперсионной средой является полярная жидкость, а эмульсия относится к типу м/в. Малые значения электропроводности показывают на образование обратной эмульсии (типа в/м).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Диспергатор.
- Цилиндры емкостью 250 мл.
- Бюретка емкостью 50 мл.
- Пипетки емкостью 10 мл.
- Стаканы емкостью 50 мл.
- Конические колбы емкостью 50 мл.
- Пробирки.

- Вазелиновое масло, техническое.
- Раствор ПАВ, например 0,1 М раствор олеата натрия или додецил-сульфата натрия.
- 0,5 М раствор MgCl_2 или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.
- Красители, например судан I или метиленовый синий.

Вариант 1. Получение эмульсии м/в и определение ее стабильности

Готовят растворы ПАВ объемом 40 мл каждый путем разбавления исходного раствора в соответствии с табл. 5.8.

Таблица 5.8. *Состав образцов для приготовления эмульсий*

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------|----|----|----|----|
| Объем раствора ПАВ, мл | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Объем воды, мл | 30 | 20 | 10 | — |

Затем готовят эмульсию с помощью диспергатора (рис. 5.6).

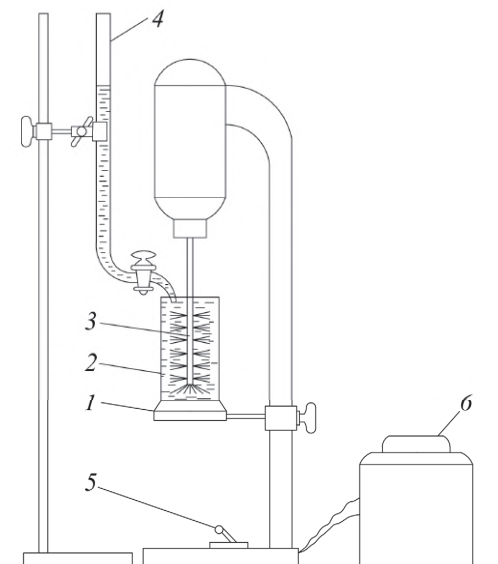


Рис. 5.6. Установка для приготовления эмульсий:

1 – держатель; 2 – цилиндр; 3 – мешалка; 4 – бюретка;
5 – тумблер; 6 – регулятор напряжения.

Цилиндр 2 емкостью 250 мл устанавливают в держатель 1. Поднимают держатель с цилиндром до упора ограничителя, чтобы мешалка 3

вошла в цилиндр. Передвигая держатель с цилиндром, устанавливают мешалку по центру цилиндра. Бюретку 4 закрепляют в штативе и наливают в нее вазелиновое масло. В цилиндр 2 наливают 12,5 мл раствора ПАВ из колбы № 1. Диспергатор подключают к регулятору напряжения 6 и тумблером 5 устанавливают требуемую скорость вращения мешалки (~5000 об/мин).

В цилиндр 2 из бюретки подают 37,5 мл масла в течение 10 мин. После введения всего масла продолжают перемешивать еще 10 мин. Таким же образом готовят эмульсии с другими растворами ПАВ (колбы № 2–4).

Сразу после получения эмульсии 10 мл ее переливают из цилиндра в пробирку и определяют время расслоения ее на две макрофазы.

Остальную часть эмульсии переносят в стакан и определяют ее тип следующим образом.

1. Каплю эмульсии и каплю воды помещают на предметное стекло, и стекло наклоняют так, чтобы капли пришли в соприкосновение. Если капли сольются, то дисперсной фазой является вода, если не сольются – масло.

2. На фильтровальную бумагу наносят каплю эмульсии. Если средой является вода, то капля сразу всасывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капля эмульсии в/м не всасывается.

3. Эмульсию разливают в две пробирки. В одну пробирку добавляют несколько капель красителя метиленового синего, растворимого в воде, в другую – несколько крупинок судана I, растворимого в масле. Эмульсия м/в окрашивается в синий цвет (судан I в ней не растворяется). Эмульсия в/м окрашивается в красный цвет (метиленовый синий в ней не растворяется).

Полученные данные записывают в табл. 5.9.

Таблица 5.9. Экспериментальные результаты определения типа эмульсии и ее устойчивости

| Концентрация ПАВ, моль/л | Концентрация эмульсин, % (об.) | Время расслоения, мин | Тип эмульсии |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------|
| | | | |

Вариант 2. Получение эмульсии обратного типа

Используя исходный 0,1 М раствор ПАВ, получают эмульсию вазелинового масла в воде в соответствии с методикой, указанной в варианте 1 работы.

Часть эмульсии (15 мл) переносят в стакан для определения ее типа (методика определения типа эмульсии приведена в варианте 1). В оставшуюся часть эмульсии при перемешивании вносят 5 мл 0,5 М раствора MgCl_2 или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. По окончании введения всего раствора электролита перемешивание продолжают еще 5 мин.

Переносят 10 мл эмульсии в пробирку и измеряют время расслоения ее на две фазы. Оставшуюся часть эмульсии используют для определения ее типа.

Полученные результаты записывают в таблицу, аналогичную табл. 5.9 (указывают тип эмульсии до и после введения в нее раствора электролита). Анализируют полученные данные.

Работа 26. Получение пен и изучение их устойчивости

Цель работы: получение пены и изучение влияния ПАВ, высокомолекулярных соединений и электролитов на ее устойчивость.

Как и все дисперсные системы, пены получают методами диспергирования и конденсации. Методом диспергирования пены получают посредством перемешивания или барботирования газов в жидкость. Конденсационный метод основан на изменении физического состояния раствора (при повышении температуры раствора или уменьшении внешнего давления), приводящем к пересыщению его газом.

Первой стадией процесса пенообразования является образование газовой эмульсии (эмульсии газ – раствор ПАВ). На межфазной поверхности пузырьков (рис. 5.7, а) образуется адсорбционный слой ПАВ. При флокуляции пузырьков на поверхности раствора формируется пленочный каркас пены, характеризующийся тем, что прослойки жидкости между адсорбционными слоями ПАВ на пузырьках пены взаимосвязаны, благодаря чему образуется единая структура.

Структура пены определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения пены могут иметь сферическую форму ячейки (шаровая пена), полиэдрическую или переходную ячеистую.

Шаровая пена образуется, если объем жидкой фазы $V_{\text{ж}}$ превышает объем газовой фазы $V_{\text{г}}$ более чем в 10–15 раз. Пленки пузырьков этой пены имеют относительно большую толщину. Чем меньше отношение $V_{\text{ж}}/V_{\text{г}}$, тем меньше толщина пленки. По мере старения пены пленки утончаются и шаровая пена превращается в полиэдрическую.

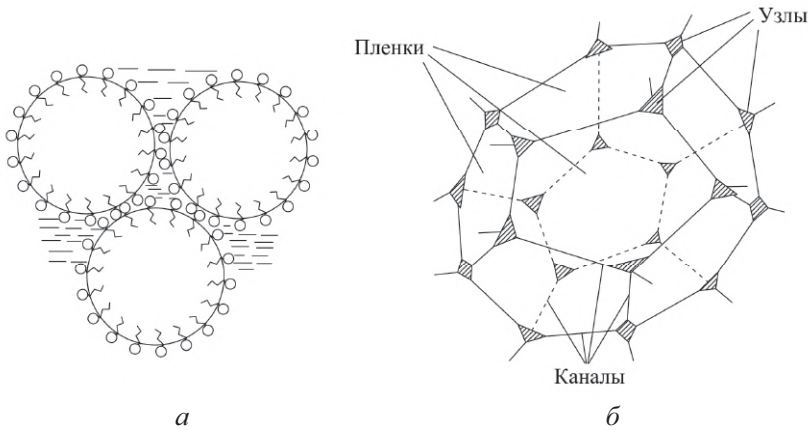


Рис. 5.7. Элемент шаровой пены из трех пузырьков (*а*) и элементарная ячейка полиэдрической пены (*б*)

Структура полиэдрических пен описывается геометрическими правилами Плато. Три пузырька, стенки которых встречаются под углом 120° , образуют механически устойчивую систему. При их соединении пленки, разделяющие их, образуют трехгранный столбик жидкости, называемый каналом Плато – Гиббса, который играет важную роль в механизме утончения пленок. Большая кривизна поверхности в области контакта трех пузырьков приводит к значительному перепаду давлений между газовой и жидкой фазами, в результате чего жидкость выдавливается из пленки в канал Плато – Гиббса. Поскольку стенки всех пузырьков должны быть одинаковыми, то в одной точке (узле) сходятся четыре канала Плато – Гиббса, образуя между собой углы $109^\circ 28'$.

Используя геометрические правила Плато, можно предсказать наиболее вероятную форму ячейки пены. Она представляет собой пентагональный додекаэдр (рис. 5.7, *б*) – фигуру, ограниченную 12 пятиугольными гранями. Характерно, что поверхность пенных пленок в этом случае не имеет кривизны. Состояние такой пены близко к равновесному, и поэтому она наиболее устойчива.

Для шаровых пен различают седиментационную и агрегативную устойчивость. По мере превращения шаровой пены в связную, полиэдрическую понятие седиментационной устойчивости применительно к ней теряет обычный смысл.

Агрегативная устойчивость пен характеризуется скоростью укрупнения частиц дисперсной фазы за счет коалесценции и изотермической перегонки. Стабилизация пен достигается с помощью ПАВ. В зависимости от природы ПАВ и свойств образуемых ими адсорбционных сло-

ев устойчивость пен обуславливается действием общих для дисперсных систем факторов стабилизации (ионно-электростатический, структурно-механический барьер и др.) и специфическим для пен и эмульсий эффектом Гиббса – Марангони.

Эффект Гиббса – Марангони заключается в следующем. Течение жидкости в поверхностных слоях пленки приводит к уносу ПАВ и, следовательно, к увеличению поверхностного натяжения. Это вызывает возникновение двухмерного давления, направленного в сторону, обратную течению (эффект Марангони). Вместе с тем увеличение σ повышает упругость пленки, препятствующую механической деформации пленки (эффект Гиббса). Поэтому в присутствии ПАВ утончение пленок происходит только по механизму вытекания жидкости между адсорбционными слоями ПАВ. При малой толщине зазора этот процесс идет со сравнительно малой скоростью.

В пенах (особенно в шаровых) кривизна отдельных участков неодинакова. Следовательно, жидкость в пленках и каналах находится под различным давлением. В результате происходит разрушение пены. Разрушение пены происходит по трем механизмам:

а) вытекание жидкости из пены (синерезис), обуславливающее утончение пленок без изменения объема пены;

б) укрупнение больших ячеек пены и исчезновение маленьких из-за диффузии газа через пленки;

в) разрыв пленок, приводящий к разрушению пены. Преобладание того или другого механизма зависит от многих факторов.

Свойства пен обычно характеризуют следующими параметрами:

1) кратностью – отношением объема пены к объему раствора, пошедшего на образование пены;

2) стабильностью – временем существования элемента пены (пузырька, пленки) или определённого объема пены;

3) дисперсностью – распределением пузырьков по размерам или средним размером пузырьков.

Важнейшим свойством пены является пониженное (по сравнению с атмосферным) равновесное капиллярное давление в каналах Плато – Гиббса p_σ , определяемое высотой столба пены h :

$$p_\sigma = p_L + \rho gh, \quad (5.24)$$

где p_L – давление в нижнем слое пены; ρ – плотность раствора.

Капиллярное давление измеряют с помощью прибора, изображенного на рис. 5.8. Установка состоит из U-образного водяного манометра 1, цилиндра с поршнем 2 (шприца) и капиллярной трубки 3 с прива-

ренной пористой мембраной 4. На трубке 3 на высоте 10 см от мембраны нанесена метка 5.

Измерение проводят следующим образом. Трубку 3 опускают в стакан с раствором ПАВ на глубину 0,2–0,5 см и при помощи поршня 2 уровень мениска раствора в капиллярной трубке 3 совмещают с меткой. Значение пониженного давления, регистрируемое манометром 1, является началом отсчета p_0 . Затем стакан с раствором ПАВ заменяют стаканом с пеной и трубку 3 опускают в пену на глубину 1 см. При соприкосновении с пеной из-за пониженного давления в пенных каналах жидкость стремится перейти из трубки 3 в пену, и, следовательно, мениск жидкости в трубке 3 опускается. Перемещая поршень 2, создают дополнительное разрежение над мениском, добиваясь, чтобы жидкость из капилляра не вытекала в пену, но при этом и не отсасывалась из нее. Это давление p регистрируют по манометру 1.

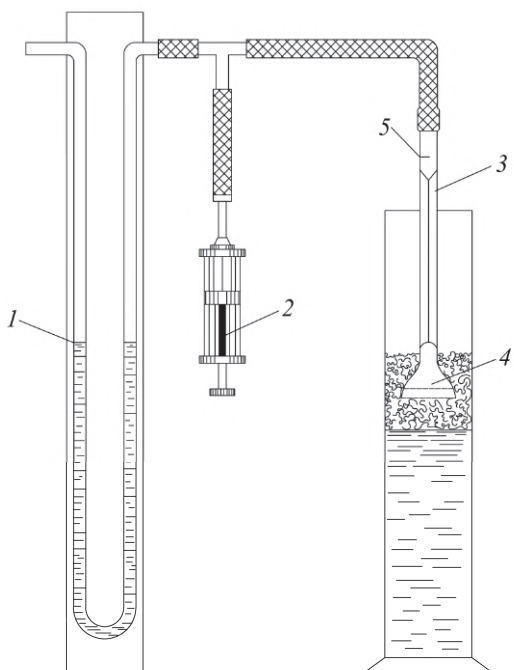


Рис. 5.8. Установка для измерения капиллярного давления в каналах Плато – Гиббса: 1 – манометр; 2 – поршень шприца; 3 – капиллярная трубка; 4 – пористая мембрана; 5 – метка.

Кинетические измерения давления в пенных каналах проводят до получения постоянного значения p , соответствующего максимуму утончения пленки, поскольку в процессе старения пен в результате их утончения кривизна пенных каналов увеличивается, а давление в кана-

лах Плато – Гиббса уменьшается. Равновесное капиллярное давление p_σ находят как разность давлений p и p_0 .

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Прибор для определения поверхностного натяжения.
- Установка для измерения капиллярного давления в пене.
- Пеногенератор, например сосуд с барботером.
- Стеклянная кювета.
- Колбы емкостью 100 мл.
- Стаканы емкостью 150 мл.
- Пипетки емкостью 10 мл.
- 1%-ный (об.) раствор пенообразователя, например САМПО (смесь вторичных алкилсульфатов и высших жирных спиртов).
- 1,5%-ный (мас.) раствор полимера, например желатины.
- 0,01 М раствор электролита, например хлорида калия.

Часть 1. Исследование влияния концентрации ПАВ на давление в пенных каналах

Из исходного раствора пенообразователя готовят растворы (по 20 мл) концентрации [в % (об.)]: 0,50, 0,25, 0,12, 0,06, и определяют их поверхностное натяжение (методика измерения приведена в работе 1).

Из приготовленных растворов ПАВ готовят пены. Для этого часть раствора ПАВ наливают в пеногенератор, который подсоединяют к водоструйному насосу, и барботируют через раствор воздух. Полученные пены помещают поочередно в стеклянную кювету и определяют среднее значение диаметра ячеек пен d (как отношение длины кюветы к числу ячеек пены, укладываемых по длине кюветы).

Из растворов ПАВ снова готовят пены, и для каждой из них измеряют равновесное давление в каналах Плато – Гиббса p_σ по методике, приведенной выше.

Экспериментально определенное давление в пенных каналах p_σ можно представить как разность избыточного давления в каналах Плато – Гиббса и в пузырьке:

$$p_\sigma = \frac{\sigma}{R} - \frac{\sigma}{d}, \quad (5.25)$$

где R – радиус кривизны пенных каналов.

Зная p_σ и d , рассчитывают радиус кривизны каналов Плато – Гиббса R . Полученные данные записывают в табл. 5.10. Строят графики зависимостей $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $p_\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и анализируют полученные результаты.

Таблица 5.10. *Экспериментальные и расчетные данные исследования пен*

| Концентрация пенообразователя, % (об.) | Поверхностное натяжение σ , мДж/м ² | d , м | Давление, Па | | | R , м |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|--------------|-----|------------|---------|
| | | | p_0 | p | p_σ | |
| | | | | | | |

Часть 2. Исследование влияния электролита на давление в пенных каналах

Готовят растворы пенообразователя (по 20 мл), как указано в части 1 работы, и добавляют к ним по 2 мл 0,01 *М* раствора КС1. Определяют поверхностное натяжение полученных растворов.

Находят среднее значение диаметра ячейки пены d и давление в пенных каналах p_σ для всех приготовленных растворов (методика измерений описана выше). По уравнению (5.25) рассчитывают радиус пенных каналов R . Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу, аналогичную табл. 5.10. Строят графики зависимостей $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $p_\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и анализируют полученные результаты.

Часть 3. Исследование влияния высокомолекулярных веществ на давление в пенных каналах

Готовят растворы пенообразователя (по 20 мл), как указано выше, и в них добавляют по 0,2 мл 1,5%-ного (мас.) раствора желатины. Растворы тщательно перемешивают и определяют их поверхностное натяжение.

Находят средний диаметр ячеек пены d и давление в пенных каналах p_σ . По уравнению (5.25) рассчитывают радиус каналов Плато – Гиббса R . Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу, аналогичную табл. 5.10. Строят графики $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $p_\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и анализируют полученные результаты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите виды устойчивости дисперсных систем в соответствии с классификацией Пескова. В чем заключается различие между лиофильными и лиофобными дисперсными системами?

2. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно происходят в этих системах?

3. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы? Приведите примеры.

4. На что затрачивается работа при дроблении и измельчении материалов? Каким образом можно уменьшить работу измельчения и повысить дисперсность измельчаемого материала?

5. Чем отличаются процессы гомогенной и гетерогенной конденсации и каковы причины возникновения метастабильного состояния в пересыщенных системах?

6. От каких параметров зависит критический радиус зародыша новой фазы? Как можно регулировать размеры частиц лиофобных дисперсных систем, получаемых методом конденсации?

7. Какой процесс называют коагуляцией? Чем завершается процесс коагуляции? Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы?

8. Что называют быстрой и медленной коагуляцией? Какова взаимосвязь между скоростью коагуляции и видом потенциальной кривой взаимодействия частиц?

9. Какие параметры дисперсной системы влияют на скорость коагуляции частиц в соответствии с теорией Смолуховского? Чем отличаются константы скорости быстрой и медленной коагуляции?

10. Каково различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией лиофобных золь электролитами? Как влияет заряд коагулирующего иона на порог быстрой коагуляции?

11. Действием каких факторов обеспечивается агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов этих систем?

12. Что такое расклинивающее давление и каковы причины его возникновения? Перечислите составляющие расклинивающего давления.

13. Какие составляющие расклинивающего давления рассматривает теория устойчивости ДЛФО? Приведите примеры потенциальных кривых взаимодействия между частицами для агрегативно устойчивых и агрегативно неустойчивых дисперсных систем. Каковы особенности коагуляции частиц в первом и втором энергетических минимумах в соответствии с теорией ДЛФО?

14. В чем заключается сходство и различие суспензий и лиозолей?

15. Как классифицируют эмульсии? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов прямых и обратных эмульсий?

16. В чем заключаются особенности стабилизации пен? Какими параметрами характеризуют устойчивость пен?

17. Как классифицируют аэрозоли? В чем причины принципиальной агрегативной неустойчивости этих систем?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Экспериментально установлена зависимость общего числа частиц v_{Σ} гидрозоля золота в 1 м^3 , то есть численной концентрации, от времени коагуляции τ , вызванной добавкой электролита:

| $\tau, \text{с}$ | 125 | 250 | 375 | 425 |
|-----------------------------------------------|------|------|------|------|
| $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{част./м}^3$ | 8,08 | 5,05 | 3,67 | 3,31 |

Вязкость среды $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, температура 293 К .

Покажите применимость уравнения Смолуховского для описания кинетики коагуляции данного золя. Рассчитайте начальную численную концентрацию v_0 , константу скорости коагуляции k и время половинной коагуляции θ . Сравните значение константы скорости быстрой коагуляции, рассчитанной теоретически, с экспериментальной величиной.

Решение. Изменение общего числа частиц v_{Σ} во времени в соответствии с уравнением Смолуховского описывается уравнением (5.5):

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau},$$

в котором $kv_0 = 1/\theta$, где θ – время половинной коагуляции.

Уравнение Смолуховского можно представить в линейном виде:

$$\frac{1}{v_{\Sigma}} = \frac{1}{v_0} + k\tau$$

и обработать исходные данные в координатах $1/v = f(\tau)$. Для этого рассчитываем значения $1/v_{\Sigma}$ при различном времени коагуляции:

| $\tau, \text{с}$ | 125 | 250 | 375 | 425 |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $(1/v_{\Sigma}) \cdot 10^{14}, \text{м}^3/\text{част.}$ | 0,124 | 0,198 | 0,272 | 0,302 |

Далее строим график зависимости $1/v = f(\tau)$ (рис. 5.9).

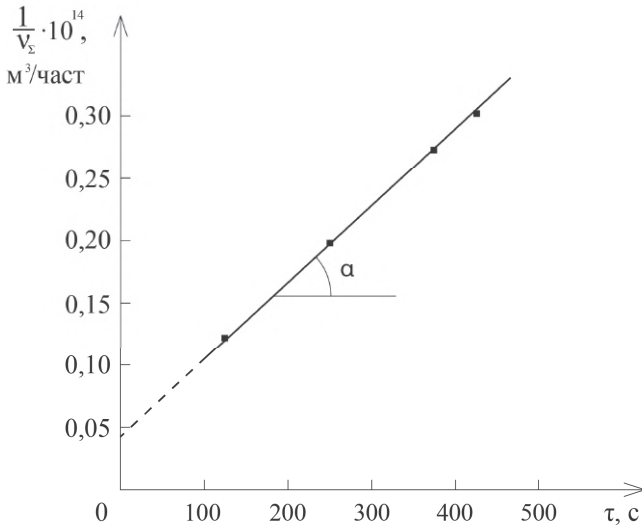


Рис. 5.9. К определению исходной концентрации частиц и константы скорости быстрой коагуляции

Как следует из графика, экспериментальные данные соответствуют линейной зависимости, что указывает на применимость уравнения Смолуховского. Из графика находим $k = \operatorname{tg} \alpha = 6,0 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$ и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат: $1/v_0 = 0,0498 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3/\text{част}$.

Тогда исходная концентрация частиц в золе равна

$$v_0 = 20,0 \cdot 10^{14} \text{ част./м}^3,$$

а время половинной коагуляции:

$$\theta = \frac{1}{v_0 k} = \frac{1}{20,2 \cdot 10^{14} \cdot 6,0 \cdot 10^{-18}} = 83,0 \text{ с}.$$

Теоретическое значение константы скорости быстрой коагуляции рассчитываем по уравнению (5.23):

$$k_0 = \frac{8k_B T}{3\eta} = \frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3}} = 10,78 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Значение константы k , найденной из экспериментальных данных, меньше величины k_0 , следовательно коагуляция гидрозоля золота не является быстрой.

. Рассчитайте и постройте потенциальную кривую парного взаимодействия сферических частиц диаметром 200 нм в водном растворе

NaCl, если потенциал диффузного слоя $\varphi_\delta = 20$ мВ, константа Гамакера $A^* = 5 \cdot 10^{-20}$ Дж; параметр κ , обратный толщине диффузного слоя, равен 10^8 м^{-1} и температура 293 К. Значения суммарной энергии взаимодействия частиц определите при расстояниях между их поверхностями $h = 2, 5, 10, 20$ и 40 нм.

Решение. При расчёте энергии молекулярного притяжения частиц U_m на малых расстояниях h ($h \leq 30\text{--}50$ нм) поправкой на электромагнитное запаздывание можно пренебречь. Поэтому суммарная энергия взаимодействия двух частиц радиусом r со слабозаряженной поверхностью рассчитывается по уравнению (5.15):

$$U = U_\gamma + U_m = 2\pi\epsilon_0\epsilon r\varphi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] - \frac{A^* r}{12h},$$

где U_γ – энергия электростатического отталкивания частиц; U_m – энергия их молекулярного притяжения; ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Находим значение U при $h = 2$ нм:

$$U_\gamma = 2 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 10^{-7} \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2 \cdot \ln(1 + e^{-0,2}) =$$

$$= 10,77 \cdot 10^{-20} \text{ Дж},$$

$$U_m = -\frac{5 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-7}}{12 \cdot 2 \cdot 10^{-9}} = 20,83 \cdot 10^{-20} \text{ Дж},$$

$$U = 10,77 \cdot 10^{-20} - 20,83 \cdot 10^{-20} = -10,06 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Аналогично рассчитываем энергию взаимодействия частиц для других расстояний между ними h :

| h , нм | κh | $e^{-\kappa h}$ | $\ln(1 + e^{-\kappa h})$ | $U_\gamma \cdot 10^{20}$, Дж | $U_m \cdot 10^{20}$, Дж | $U \cdot 10^{20}$, Дж |
|-------------|------------|-----------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 5 | 0,5 | 0,606 | 0,474 | 8,54 | –8,33 | 0,21 |
| 10 | 1,0 | 0,368 | 0,313 | 5,64 | –4,16 | 1,48 |
| 20 | 2,0 | 0,135 | 0,126 | 2,28 | –2,08 | 0,20 |
| 40 | 4,0 | 0,018 | 0,018 | 0,32 | –1,04 | –0,72 |

По данным приведенных расчетов строим графики зависимостей U_γ , U_m , U от h (рис. 5.10).

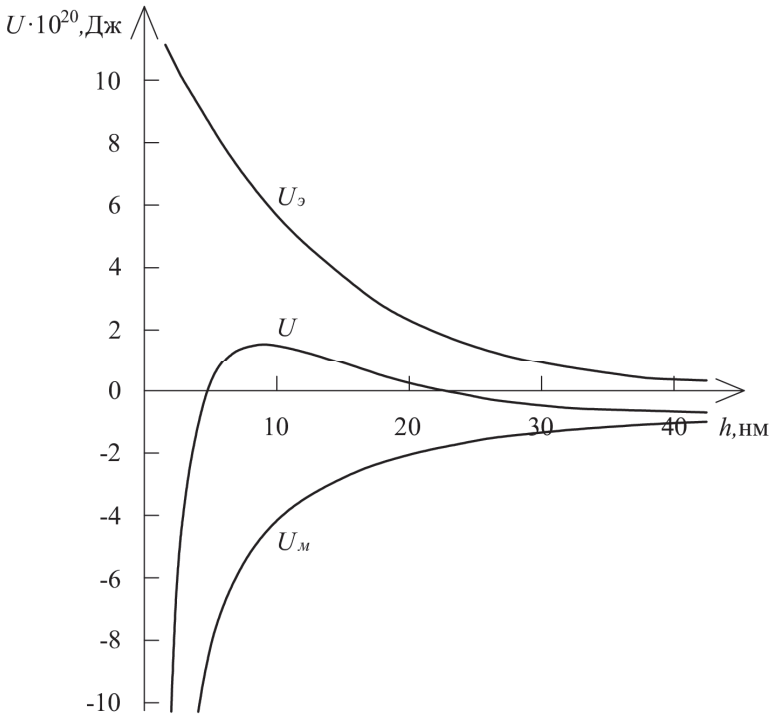


Рис. 5.10. Зависимость энергии электростатического отталкивания U , энергии молекулярного притяжения U и суммарной энергии U взаимодействия частиц от расстояния между ними

ЗАДАЧИ

1. В нижеследующей таблице для ряда лиофобных дисперсных систем приведены удельная поверхность $s_{уд}$, концентрация дисперсной фазы c и время половинной коагуляции θ . Рассчитайте и постройте кривую изменения численной концентрации частиц (суммарное число частиц в единице объема) при коагуляции для следующих интервалов времени: $\frac{\theta}{5}, \frac{\theta}{4}, \frac{\theta}{3}, \frac{\theta}{2}, \theta, \frac{3\theta}{2}, 3\theta$ с.

| Вариант | Состав частиц | $s_{\text{уд}}, 10^7 \text{ м}^{-1}$ | $c, \text{ г/м}^3$ | Плотность, г/см^3 | $\theta, \text{ с}$ |
|---------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------|
| 1 | CeO ₂ | 3 | 25 | 7,13 | 240 |
| 2 | Cr ₂ O ₃ | 2 | 80 | 5,60 | 120 |
| 3 | CuO | 4 | 15 | 6,30 | 270 |
| 4 | FeOOH | 3 | 40 | 4,37 | 150 |
| 5 | La ₂ O ₃ | 4,5 | 23 | 6,57 | 180 |
| 6 | MgO | 4 | 33 | 3,60 | 255 |
| 7 | MoO ₃ | 2,5 | 45 | 4,69 | 234 |
| 8 | Ni(OH) ₂ | 5 | 8 | 4,15 | 44 |
| 9 | NiOOH | 10 | 2,5 | 3,65 | 300 |
| 10 | Sc ₂ O ₃ | 8 | 10 | 3,86 | 330 |

2. По приведенным ниже в таблице значениям дисперсности золя D , концентрации c и константы скорости быстрой коагуляции k_b рассчитайте время половинной коагуляции θ . Рассчитайте и постройте кривую изменения численной концентрации частиц (суммарное число частиц в единице объема) при коагуляции для следующих интервалов времени: $\frac{\theta}{5}, \frac{\theta}{4}, \frac{\theta}{3}, \frac{\theta}{2}, \theta, \frac{3\theta}{2}, 3\theta$ с.

| Вариант | Состав частиц | $D, \text{ мкм}^{-1}$ | $c, \text{ г/м}^3$ | Плотность, г/см^3 | $k_b, 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$ |
|---------|--------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Ag | 5,0 | 20 | 10,50 | 15,56 |
| 2 | AlOOH | 4,0 | 50 | 3,00 | 7,84 |
| 3 | Au | 6,25 | 70 | 19,30 | 2,81 |
| 4 | CeO ₂ | 5,0 | 83 | 7,13 | 9,76 |
| 5 | CuO | 4,0 | 33 | 6,30 | 13,05 |
| 6 | FeOOH | 12,5 | 3 | 4,37 | 6,97 |
| 7 | La ₂ O ₃ | 5,0 | 40 | 6,57 | 10,81 |
| 8 | MgO | 10,0 | 2 | 3,60 | 11,94 |
| 9 | MoO ₃ | 2,5 | 75 | 4,69 | 3,37 |
| 10 | Ni(OH) ₂ | 2,0 | 80 | 4,15 | 5,38 |

3. Используя зависимость численной концентрации частиц от времени коагуляции, рассчитайте начальную концентрацию частиц, константу скорости быстрой коагуляции и время половинной коагуляции. Рассчитайте и постройте кривые зависимостей общей численной концентрации частиц, концентрации первичных (одинарных) и двойных частиц от времени τ .

| $\tau, \text{ с}$ | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{ част./м}^3$ | | | | | |
|-------------------|------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | Варианты | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 8 | 52,1 | 34,7 | 20,8 | 69,4 | 41,7 | 26,0 |

| | | | | | | |
|------|----------------------------------------------------|------|-------|------|-------|------|
| 10 | 50,0 | 33,3 | 20,0 | 66,7 | 40,0 | 25,0 |
| 20 | 41,7 | 27,8 | 16,7 | 55,6 | 33,3 | 20,8 |
| 40 | 31,3 | 20,8 | 12,5 | 41,7 | 25,0 | 15,6 |
| 60 | 25,0 | 16,7 | 10,0 | 33,3 | 20,0 | 12,5 |
| τ, с | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$, част./м ³ | | | | | |
| | Варианты | | | | | |
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 50 | 2,67 | 20,0 | 8,0 | 5,0 | 3,33 | 6,67 |
| 100 | 2,22 | 16,7 | 6,67 | 4,17 | 2,78 | 5,56 |
| 200 | 1,67 | 12,5 | 5,0 | 3,13 | 2,08 | 4,17 |
| 300 | 1,33 | 10,0 | 4,0 | 2,5 | 1,67 | 3,33 |
| 600 | 0,833 | 6,25 | 2,5 | 1,56 | 1,04 | 2,08 |
| 800 | 0,667 | 5,0 | 2,0 | 1,25 | 0,833 | 1,67 |
| τ, с | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$, част./м ³ | | | | | |
| | Варианты | | | | | |
| | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 20 | 50,0 | 33,3 | 25,0 | 20,0 | 6,67 | 12,5 |
| 40 | 41,7 | 27,8 | 20,8 | 16,7 | 5,56 | 10,4 |
| 80 | 31,3 | 20,8 | 15,6 | 12,5 | 4,17 | 7,81 |
| 120 | 25,0 | 16,7 | 12,5 | 10,0 | 3,33 | 6,25 |
| 240 | 15,6 | 10,4 | 7,81 | 6,25 | 2,08 | 3,91 |
| 320 | 12,5 | 8,33 | 6,25 | 5,0 | 1,67 | 3,13 |
| τ, с | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$, част./м ³ | | | | | |
| | Варианты | | | | | |
| | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| 60 | 5,56 | 3,33 | 2,22 | 16,7 | 6,67 | 4,17 |
| 80 | 5,21 | 3,13 | 2,08 | 15,6 | 6,25 | 3,91 |
| 120 | 4,63 | 2,78 | 1,85 | 13,9 | 5,56 | 3,47 |
| 240 | 3,47 | 2,08 | 1,39 | 10,4 | 4,17 | 2,60 |
| 360 | 2,78 | 1,67 | 1,11 | 8,33 | 3,33 | 2,08 |
| 720 | 1,74 | 1,04 | 0,694 | 5,21 | 2,08 | 1,30 |
| τ, с | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$, част./м ³ | | | | | |
| | Варианты | | | | | |
| | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| 30 | 13,3 | 6,67 | 5,56 | 4,44 | 16,7 | 8,33 |
| 40 | 12,5 | 6,25 | 5,21 | 4,17 | 15,6 | 7,81 |
| 60 | 11,1 | 5,56 | 4,63 | 3,70 | 13,9 | 6,94 |
| 120 | 8,33 | 4,17 | 3,47 | 2,78 | 10,4 | 5,21 |
| 180 | 6,67 | 3,33 | 2,78 | 2,22 | 8,33 | 4,17 |
| 480 | 3,33 | 2,08 | 1,39 | 1,11 | 4,17 | 2,08 |

4. Рассчитайте и постройте потенциальные кривые парного взаимодействия сферических частиц в водном растворе одно-одновалентного электролита при температуре 293 К. Значения радиусов

частиц r , концентрации электролита c_0 , потенциала диффузного слоя φ_δ и константы Гамакера A^* для различных дисперсных систем приведены в таблице ниже. Энергии взаимодействия частиц следует рассчитать для расстояний между частицами 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 и 50 нм. На основании полученных данных сделайте вывод об агрегативной устойчивости дисперсных систем.

| Вариант | r , нм | $A^* \cdot 10^{20}$, Дж | φ_δ , мВ | c_0 , ммоль/л |
|---------|----------|--------------------------|-----------------------|-----------------|
| 1 | 50 | 4,0 | 25 | 0,5 |
| | | | 20 | 2,5 |
| | | | 17 | 4,0 |
| 2 | 100 | 5,0 | 25 | 0,5 |
| | | | 19 | 1,4 |
| | | | 15 | 2,0 |
| 3 | 200 | 5,0 | 25 | 0,5 |
| | | | 20 | 1,7 |
| | | | 16 | 2,5 |
| 4 | 150 | 7,0 | 25 | 1,0 |
| | | | 22 | 1,3 |
| | | | 18 | 2,0 |
| 5 | 170 | 6,0 | 25 | 1,0 |
| | | | 21 | 1,4 |
| | | | 16 | 2,0 |
| 6 | 140 | 2,0 | 24 | 2,0 |
| | | | 20 | 10,0 |
| | | | 17 | 15,0 |
| 7 | 120 | 3,3 | 21 | 0,5 |
| | | | 18 | 2,4 |
| | | | 16 | 4,0 |
| 8 | 90 | 9,0 | 25 | 0,4 |
| | | | 22 | 0,8 |
| | | | 18 | 1,6 |
| 9 | 100 | 4,1 | 23 | 0,5 |
| | | | 19 | 2,0 |
| | | | 16 | 3,0 |
| 10 | 130 | 1,5 | 20 | 1,0 |
| | | | 18 | 12,0 |
| | | | 15 | 3,5 |

5. Рассчитайте и постройте потенциальные кривые парного взаимодействия сферических частиц в водном растворе одно-одновалентного электролита при температуре 293 К. Значения радиусов частиц r , концентрации электролита c_0 , потенциала диффузного слоя φ_δ и константы Гамакера A^* для различных дисперсных систем приведе-

ны в нижеследующей таблице. Энергии взаимодействия следует рассчитать для расстояний между частицами 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 и 50 нм. Проанализируйте влияние размеров частиц на форму потенциальных кривых их взаимодействия.

| Вариант | r , нм | $A^* \cdot 10^{20}$, Дж | Φ_0 , мВ | c_0 , ммоль/л |
|---------|----------|--------------------------|---------------|-----------------|
| 1 | 70 | 4,0 | 25 | 2,0 |
| | 100 | | | |
| | 150 | | | |
| 2 | 60 | 3,5 | 20 | 1,0 |
| | 100 | | | |
| | 180 | | | |
| 3 | 100 | 5,0 | 24 | 2,5 |
| | 200 | | | |
| | 300 | | | |
| 4 | 120 | 6,0 | 25 | 1,5 |
| | 200 | | | |
| | 300 | | | |
| 5 | 130 | 2,0 | 15 | 0,8 |
| | 200 | | | |
| | 300 | | | |
| 6 | 80 | 3,3 | 21 | 2,0 |
| | 140 | | | |
| | 210 | | | |
| 7 | 100 | 7,0 | 25 | 0,9 |
| | 140 | | | |
| | 200 | | | |
| 8 | 90 | 4,1 | 24 | 1,1 |
| | 120 | | | |
| | 150 | | | |
| 9 | 50 | 1,3 | 18 | 4,0 |
| | 100 | | | |
| | 150 | | | |
| 10 | 70 | 2,5 | 20 | 2,0 |
| | 140 | | | |
| | 210 | | | |
| 11 | 50 | 3,0 | 25 | 3,5 |
| | 100 | | | |
| | 150 | | | |

6. Рассчитайте и постройте потенциальные кривые взаимодействия двух полубесконечных параллельных друг другу пластин в водном растворе одно-одновалентного электролита при температуре 293 К. Значения концентрации электролита c_0 , потенциала диффузного слоя

φ_δ и константы Гамакера A^* для различных дисперсных систем приведены в таблице ниже. Энергии взаимодействия следует рассчитать для расстояний между частицами 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 и 50 нм. На основании полученных данных сделайте вывод об агрегативной устойчивости дисперсных систем.

| Вариант | $A^* \cdot 10^{20}$, Дж | φ_δ , мВ | c_0 , ммоль/л |
|---------|--------------------------|-----------------------|-----------------|
| 1 | 1,0 | 17 | 0,1 |
| | | | 1,0 |
| | | | 8,0 |
| 2 | 1,0 | 20 | 20,0 |
| | | | 75,0 |
| | | | 120,0 |
| 3 | 1,5 | 23 | 12,0 |
| | | | 60,0 |
| | | | 100,0 |
| 4 | 2,0 | 22 | 1,0 |
| | | | 10,0 |
| | | | 50,0 |
| 5 | 2,0 | 25 | 0,1 |
| | | | 1,0 |
| | | | 10,0 |
| 6 | 2,5 | 25 | 7,0 |
| | | | 20,0 |
| | | | 50,0 |
| 7 | 3,2 | 25 | 7,0 |
| | | | 18,0 |
| | | | 31,0 |
| 8 | 3,8 | 25 | 3,0 |
| | | | 20,0 |
| | | | 30,0 |
| 9 | 4,2 | 25 | 7,0 |
| | | | 17,0 |
| | | | 30,0 |
| 10 | 4,5 | 25 | 3,0 |
| | | | 10,0 |
| | | | 20,0 |

7. Рассчитайте и постройте потенциальные кривые взаимодействия двух полубесконечных параллельных друг другу пластин в водном растворе одно-одновалентного электролита при температуре 293 К. Значения концентрации электролита c_0 , потенциала диффузного слоя φ_δ и константы Гамакера A^* для различных дисперсных систем приве-

дены в нижеследующей таблице. Энергии взаимодействия следует рассчитать для расстояний между частицами 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 и 50 нм. На основании полученных данных сделайте вывод об агрегативной устойчивости дисперсных систем.

| Вариант | $A^* \cdot 10^{20}$, Дж | Φ_δ , мВ | c_0 , ммоль/л |
|---------|--------------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 1,0 | 22 | 60,0 |
| | | 19 | |
| | | 15 | |
| 2 | 1,5 | 25 | 20,0 |
| | | 21 | |
| | | 16 | |
| 3 | 2,0 | 24 | 10,0 |
| | | 20 | |
| | | 14 | |
| 4 | 2,5 | 25 | 5,0 |
| | | 19 | |
| | | 13 | |
| 5 | 2,7 | 23 | 6,0 |
| | | 20 | |
| | | 12 | |
| 6 | 3,0 | 24 | 7,0 |
| | | 18 | |
| | | 12 | |
| 7 | 3,8 | 25 | 7,0 |
| | | 22 | |
| | | 17 | |
| 8 | 4,2 | 25 | 5,0 |
| | | 19 | |
| | | 15 | |
| 9 | 4,5 | 25 | 4,0 |
| | | 20 | |
| | | 13 | |
| 10 | 5,0 | 25 | 1,5 |
| | | 16 | |
| | | 12 | |

8. Порог быстрой коагуляции гидрозоля, вызываемой электролитом 1, равен c_{cr1} , а электролитом 2 – c_{cr2} . Определите знак заряда частиц золя и, используя закон Дерягина, рассчитайте порог быстрой коагуляции для двух других электролитов.

| Вариант | Электролит 1 | c_{cr1} , ммоль/л | Электролит 2 | c_{cr2} , ммоль/л | Электролиты |
|---------|--------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------|
| 1 | NaCl | 50 | K ₂ SO ₄ | 25 | Ba(NO ₃) ₂ AlCl ₃ |

| | | | | | |
|----|---------------------------------|-----|-------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 2 | NaNO ₃ | 50 | BaCl ₂ | 0,78 | Al(NO ₃) ₃ Na ₂ SO ₄ |
| 3 | KNO ₃ | 40 | Na ₂ SO ₄ | 20 | FeCl ₂ Al ₂ (SO ₄) ₃ |
| 4 | KCl | 40 | Ca(NO ₃) ₂ | 0,625 | Na ₂ SO ₄ Fe(NO ₃) ₃ |
| 5 | KBr | 80 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 40 | Fe(NO ₃) ₂ FeCl ₃ |
| 6 | KBr | 80 | CaCl ₂ | 1,25 | Na ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ |
| 7 | NaCl | 100 | Na ₂ SO ₄ | 50 | CuCl ₂ AlI ₃ |
| 8 | KNO ₃ | 100 | Zn(NO ₃) ₂ | 1,57 | K ₂ SO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ |
| 9 | NaNO ₃ | 64 | Na ₂ SO ₃ | 32 | Zn(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃ |
| 10 | NH ₄ NO ₃ | 64 | CuCl ₂ | 1 | Al(NO ₃) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ |
| 11 | NH ₄ NO ₂ | 32 | Na ₂ SO ₄ | 16 | Ca(NO ₃) ₂ AlCl ₃ |
| 12 | LiCl | 32 | Fe(NO ₃) ₂ | 0,5 | Na ₂ SO ₄ FeCl ₃ |
| 13 | LiNO ₃ | 128 | K ₂ SO ₃ | 64 | CaCl ₂ Al ₂ (SO ₄) ₃ |
| 14 | KNO ₃ | 128 | Cu(NO ₃) ₂ | 2 | Na ₂ SO ₃ FeCl ₃ |
| 15 | NaNO ₃ | 50 | Na ₂ SO ₄ | 0,78 | BaCl ₂ K ₃ [Fe(CN) ₆] |
| 16 | NH ₄ NO ₃ | 40 | K ₂ SO ₃ | 0,625 | ZnCl ₂ Na ₃ [Fe(CN) ₆] |
| 17 | NaNO ₃ | 100 | Cu(NO ₃) ₂ | 50 | Na ₂ SO ₃ Al(NO ₃) ₃ |
| 18 | LiCl | 100 | Na ₂ SO ₄ | 1,57 | Fe(NO ₃) ₂ K ₃ [Fe(CN) ₆] |
| 19 | NaBr | 32 | BaCl ₂ | 16 | CuSO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ |
| 20 | KNO ₃ | 128 | Na ₂ SO ₄ | 2 | Ba(NO ₃) ₂ FeCl ₃ |

9. Определите, будет ли протекать быстрая коагуляция гидрозоля AgI, образующегося при смешивании равных объемов растворов 0,14 моль/л AgNO₃ и 0,16 моль/л KI, если известно, что порог быстрой коагуляции этого золя для Mg(NO₃)₂ составляет $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

10. Определите, будет ли протекать быстрая коагуляция гидрозоля As₂S₃, образующегося при смешивании равных объемов растворов 0,1

моль/л AsCl_3 и 0,18 моль/л Na_2S , если известно, что порог быстрой коагуляции этого золя для AlCl_3 равен $9,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

6. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Тип структуры, которая может сформироваться в дисперсной системе с жидкой дисперсионной средой, в основном определяется агрегативной устойчивостью. В самом общем случае различают структуры, образующиеся за счет возникновения контактов между элементами дисперсной фазы (в этом случае преобладают силы притяжения), от структур, формирование которых обусловлено силами отталкивания. Первый тип структур более характерен для лиофобных дисперсных систем. Структуры второго типа возникают как в лиофильных дисперсных системах, так и в лиофобных (при наличии большого потенциального барьера).

Спецификой *структур первого типа* является то, что при их образовании во всем объеме дисперсной системы возникает трехмерная сетка (каркас) из частиц дисперсной фазы, которые находятся в контакте друг с другом. Прочность и число этих контактов определяют прочность всей структуры в целом. В свою очередь, прочность контактов зависит от баланса поверхностных сил, действующих между частицами.

Если при взаимодействии частиц дисперсной фазы преобладают силы отталкивания, то по достижении определенной концентрации дисперсной фазы в такой системе возникают стесненные условия, критерием которых является перекрытие поверхностных слоев (например, диффузных частей двойных электрических слоев). В этом случае в объеме системы возникает *структура второго типа*, своего рода «структура наоборот», в которой частицы занимают в пространстве положения с минимумом энергии (потенциальные «ямы»).

Степень упорядоченности такой структуры и плотность «упаковки» частиц в них в первую очередь зависит от полидисперсности системы, формы и размера частиц. Наиболее совершенная трехмерная структура в плане закономерного расположения частиц в объеме возникает в тех системах, в которых частицы (или в общем случае элементы дисперсной фазы) близки к монодисперсным и участвуют в броуновском движении. По достижении стесненных условий такие системы, как правило, переходят в *жидкокристаллическое состояние*, характеризующееся наличием дальнего порядка в расположении частиц. Элементами дисперсной фазы в таких системах могут быть твердые частицы (особенно с ярко выраженной анизометрией), мицеллы ПАВ, супрамолекулы, молекулы жесткоцепных полимеров. В целом такие системы называют *лиоτροпными жидкими кристаллами*.

В дальнейшем более подробно рассматриваются условия образования и *реологические свойства* структур, возникающих в лиофобных дисперсных системах, содержащих твердые частицы в качестве элементов дисперсной фазы (суспензии, золи).

Образование структур первого типа в этих системах, как и агрегация частиц, обусловлено избыточной поверхностной энергией и протекает самопроизвольно. Характер взаимодействия частиц и возможность образования между ними связей определяются балансом поверхностных сил притяжения и отталкивания (см. главу 5). Возможные варианты потенциальных кривых парного взаимодействия частиц $U = f(h)$, определяемые балансом этих сил согласно теории ДЛФО, приведены на рис. 5.2.

В первом варианте (рис. 5.2, *a*) на потенциальной кривой, помимо энергетического барьера U^{\max} , имеются два минимума: первый – U^{\min} и второй (дальний) – U^{\min} . В том случае, если высота энергетического барьера $U^{\max} > (10-15)k_B T$, а глубина второго энергетического минимума $|U^{\min}| > k T$, происходит взаимная фиксация частиц на расстоянии, соответствующем положению второго энергетического минимума, при этом между частицами остается прослойка поверхностных слоев (дисперсионной среды). Поскольку высота энергетического барьера и глубина второго минимума пропорциональны размерам частиц, то данный вид потенциальных кривых характерен для взаимодействия частиц достаточно больших размеров (доли, единицы и десятки микрометров).

Во втором варианте (рис. 5.2, б) на потенциальной кривой имеется ближний энергетический минимум U^{\min} и потенциальный барьер U^{\max} , высота которого $> (10 \div 15) k_B T$. Так как средняя кинетическая энергия столкновения двух частиц составляет $k_B T$, то они не могут преодолеть столь большой энергетический барьер и дисперсная система является агрегативно устойчивой (кинетически). В ней агрегаты не образуются и структурообразование, обусловленное возникновением контактов между частицами, как правило, не происходит, но при создании определенных условий в такой системе возможно образование структур второго типа.

Третий вариант потенциальной кривой (рис. 5.2, в) отвечает состоянию дисперсной системы, при котором на всех расстояниях между частицами преобладают силы притяжения, в результате чего происходит сближение частиц вплоть до их непосредственного соприкосновения.

Прочность связей между частицами характеризуют средней силой их сцепления (прочностью единичного контакта) \bar{F}_1 , соответствующей усилию, необходимому для разъединения двух частиц. Различают следующие виды межчастичных контактов, возникающих при образовании агрегатов или пространственных структур первого типа: коагуляционные, атомные и фазовые.

Коагуляционные контакты образуются между частицами при их фиксации во втором энергетическом минимуме (см. рис. 6.1, а). Прочность коагуляционных контактов $\bar{F}_1 \approx 10^{-11} \div 10^{-9}$ Н. После механического разрушения коагуляционные контакты способны к самопроизвольному восстановлению.

Атомные контакты возникают при взаимодействии частиц в первом энергетическом минимуме, когда частицы непосредственно соприкасаются друг с другом (рис. 6.1, б). Прочность атомных контактов $\bar{F}_1 \approx 10^{-9} \div 10^{-6}$ Н, то есть примерно на два-три порядка величины выше прочности коагуляционных контактов. Атомные контакты, так же как и коагуляционные, разрушаются обратимо.

Фазовые контакты, в отличие от коагуляционных и атомных, необратимы и образуются при «срастании» частиц, находящихся в первом энергетическом минимуме (рис. 6.1, в). Это может происходить в результате конденсации вещества из пересыщенных растворов в зоне контакта частиц, где кривизна поверхности отрицательна (твердение вяжущих), или диффузионных процессов (обжиг керамики). При образовании фазовых контактов становится возможным непрерывный переход

из объема одной частицы в другую. Прочность фазовых контактов является наибольшей ($\bar{F}_1 > 10^{-6}$ Н) и определяется прочностью самих частиц.

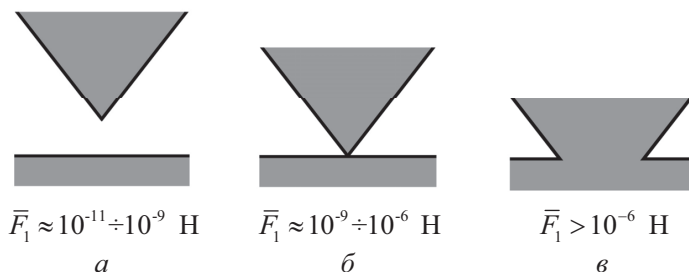


Рис. 6.1. Типы межчастичных контактов: *а* – коагуляционные; *б* – атомные; *в* – фазовые.

При небольших концентрациях дисперсной фазы в результате взаимодействия частиц в большинстве случаев образуются только локальные агрегаты, а структурообразование не происходит. Пространственные структуры в дисперсных системах формируются лишь при достижении определенной для каждой из них концентрации дисперсной фазы, так называемой *первой критической концентрации структурообразования* φ_{cr1} . При $\varphi < \varphi_{cr1}$ содержание частиц оказывается недостаточным для образования каркаса во всем объеме системы.

Значение φ_{cr1} зависит прежде всего от размеров частиц, их формы, наличия стабилизаторов, а в случае систем с водной дисперсионной средой – от присутствия электролитов и их концентрации. Высокую склонность к структурообразованию проявляют и, соответственно, имеют низкие значения φ_{cr1} высокодисперсные системы (дисперсии аэросила, технического углерода и т.п.), а также дисперсные системы с частицами анизометричной формы или обладающие неоднородной поверхностью.

В соответствии с классификацией, предложенной П. А. Ребиндером, структуры первого типа подразделяются на два класса: коагуляционные и конденсационные.

Коагуляционные структуры возникают в результате сцепления частиц через прослойки жидкости (во втором энергетическом минимуме) либо при их частичном вытеснении (в первом энергетическом минимуме), т.е. за счет образования коагуляционных или атомных межчастичных контактов. Коагуляционные структуры характеризуются высокой дефектностью. Поскольку они возникают в результате ван-дер-

ваальсовых взаимодействий частиц, пространственный каркас в них относительно непрочен. Прочность систем с коагуляционными структурами определяется не механическими свойствами частиц, а прочностью межчастичных контактов и их числом на единицу площади сечения системы. Особенностью коагуляционных структур является также их обратимость – способность самопроизвольно восстанавливаться после механического разрушения. Это свойство называют *тиксотропией*. По этой причине такие структуры часто называют коагуляционно-тиксотропными. Наличие коагуляционных структур, проявление тиксотропии характерны для многих дисперсных систем, например таких, как цементные суспензии, суспензии, используемые в технологии керамики, косметические кремы и т.д.

Конденсационно-кристаллизационные структуры. В этих структурах частицы связаны между собой фазовыми контактами. Если такие контакты возникают между кристаллическими частицами, то образующиеся пространственные структуры называют кристаллизационными. Структуры, образованные аморфными частицами, называют конденсационными. Структуры с фазовыми контактами отличает высокая прочность и необратимый характер разрушения, то есть они не обладают тиксотропными свойствами. Образованию конденсационных структур всегда предшествует стадия формирования структур коагуляционного типа.

Пространственные структуры первого типа могут образовываться не только в суспензиях и золях, но и в растворах полимеров. Структурирование растворов полимеров становится возможным благодаря сильно выраженной анизотричности макромолекул и наличию в полимерных цепочках, чередующихся полярных и неполярных участков. В растворах полимеров могут возникать как тиксотропные структуры (в результате дисперсионного взаимодействия углеводородных цепочек или образования водородных связей по полярным группам соседних цепей), так и необратимые конденсационные структуры с химическими связями между макромолекулами.

Как уже отмечалось, структуры второго типа образуются в агрегативно устойчивых системах, обычно с частицами небольших размеров, для которых второй энергетический минимум на потенциальной кривой отсутствует (см. рис. 5.1, *а*). Поскольку фиксация частиц в первом минимуме в таких системах также невозможна, то формирование пространственных структур в них не связано с притяжением частиц, а происходит в результате их отталкивания. Для образования таких структур в дисперсной системе необходимо создать «стесненные условия» за

счет повышения концентрации дисперсной фазы. Возникновению стесненных условий способствует и то, что на частицах дисперсной фазы, как правило, образуются поверхностные слои (адсорбционные, сольватные, двойные электрические). В результате этого частица в системе занимает объем больше собственного, так называемый *эффективный объем*. Эффективный объем может существенно превышать собственный объем частиц.

По аналогии с эффективным объемом частиц существует понятие *эффективной объемной концентрации* дисперсной фазы $\varphi_{эф}$, равной сумме объемной доли дисперсной фазы φ и объемной доли, приходящейся на поверхностные слои $\varphi_{н.сл.}$:

$$\varphi_{эф} = \varphi + \varphi_{н.сл.} \quad (6.1)$$

При определенном содержании дисперсной фазы начинает выполняться условие $\varphi_{эф} \geq \varphi_m$, где φ_m – концентрация, соответствующая плотной упаковке частиц (для наиболее вероятной статистической упаковки $\varphi_m \sim 0,62 \div 0,64$). При этом начинают перекрываться поверхностные слои и частицы уже не могут разойтись на расстояния, на которых энергия отталкивания равна нулю. Таким образом, в системе возникают стесненные условия. В результате взаимного отталкивания поверхностных слоев частицы занимают друг относительно друга энергетически более выгодные положения, и в объеме системы самопроизвольно формируются обратимая структура с трехмерной упорядоченностью.

В *смешанных структурах* одновременно присутствуют фрагменты структуры и первого, и второго типов. Структуры смешанного типа обычно образуются в полидисперсных суспензиях или в системах, в которых дисперсная фаза состоит из частиц различной природы. В таких системах частицы одного вида (например, более крупные частицы) образуют коагуляционную сетку, в дефектах которой частицы другого вида (например, частицы малых размеров) формируют структуру второго типа.

Возникновение пространственных структур приводит к значительному изменению механических (реологических) свойств дисперсных систем. Поскольку эти свойства прежде всего определяются характером распределения частиц в объеме системы, видом и прочностью межчастичных контактов, их обычно называют *структурно-механическими*. Структурно-механические свойства дисперсных систем исследуют при помощи *реологического метода*. Установление зависимости реологических свойств от структуры дисперсных систем позволяет выявить закономерности процесса структурообразования в них и решать важные

технологические задачи, такие как создание новых композиционных материалов с заданными механическими свойствами.

Важнейшими реологическими характеристиками являются *вязкость, упругость, пластичность и прочность*. Для их определения изучают деформации γ тел (относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность) под действием приложенного внешнего механического напряжения P и изменение их во времени.

Вид деформаций зависит от вида приложенного напряжения. При исследовании дисперсных систем в основном используется деформация сдвига.

Деформации могут быть обратимыми и необратимыми. К первым относятся упругие (гуковские) и эластические (запаздывающие упругие) деформации. Необратимыми деформациями являются вязкое течение (при любых P) и пластическое течение (при P , превышающих некоторое критическое значение).

В реологии механические свойства тел описывают с помощью моделей. Упругие, вязкие и пластические свойства отражают простейшие, состоящие из одного элемента, реологические модели: идеально упругое тело Гука, идеально вязкое тело Ньютона и идеально пластическое тело Сен-Венана – Кулона.

Идеально упругое тело Гука иллюстрируют пружиной (рис. 6.2), деформационное поведение которой описывается законом Гука:

$$\gamma = P/E \text{ или } P = E\gamma, \quad (6.2)$$

где E – модуль упругости.

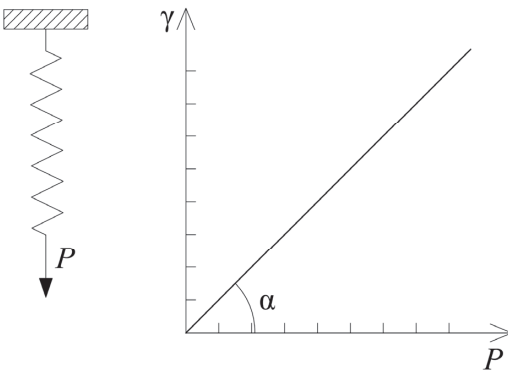


Рис. 6.2. Модель идеально упругого тела Гука

Из закона Гука следует, что деформация γ упругого тела прямо пропорциональна величине приложенной нагрузки (рис. 6.2). Коэффициентом пропорциональности в этом уравнении является модуль Юнга E , характеризующий жесткость материала. Для идеально упругого тела характерна полная обратимость деформаций, то есть после снятия нагрузки форма тела мгновенно восстанавливается.

после снятия нагрузки форма тела мгновенно восстанавливается.

Идеально вязкое тело Ньютона моделируется перфорированным поршнем в цилиндре, заполненном идеально вязкой жидкостью (рис. 6.3). Скорость деформации (перемещения цилиндра) в этой модели описывается законом Ньютона:

$$\dot{\gamma} = P / \eta \text{ или } P = \eta \dot{\gamma}, \quad (6.3)$$

где η – коэффициент вязкости (вязкость) жидкости; $\dot{\gamma} = d\gamma / dt$ – скорость деформации; τ – время деформации.

В координатах $\dot{\gamma} = f(P)$ закону Ньютона соответствует прямая линия, выходящая из начала координат, котангенс угла наклона которой равен η . Вязкость ньютоновских жидкостей не зависит от величины приложенного напряжения.

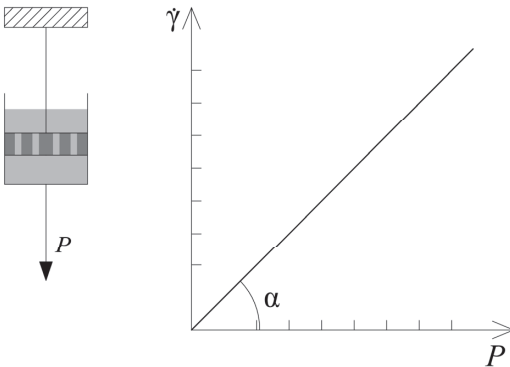


Рис. 6.3. Модель идеально вязкого тела Ньютона

Идеально пластическое тело Сен-Венана – Кулона моделируется твердым телом, скользящим по плоскости (рис. 6.4). Движение этого тела по плоскости начнется только при приложении к нему напряжения выше определенного предельного значения P_T (P_T – предел текучести), компенсирующего действие «сухого трения».

Таким образом, для деформационного поведения пластичного тела выполняются следующие условия: $P < P_T$, $\gamma = 0$, $\dot{\gamma} = 0$; $P \geq P_T$, $\gamma > 0$, $\dot{\gamma} > 0$.

Сложное реологическое поведение реальных тел, сочетающих упругие, вязкие и пластические свойства, может быть описано путем комбинирования элементарных реологических моделей, то есть соединения их последовательно или параллельно друг другу (см. лабораторную работу 30).

По своему реологическому поведению дисперсные системы делятся на *жидкообразные* ($P_T = 0$) и *твердообразные* ($P_T > 0$). Жидкообразные системы подразделяют на *ньютоновские* и *неньютоновские*. Вязкость ньютоновских систем не зависит от величины приложенного

напряжения. При возникновении пространственных структур течение дисперсных систем становится неньютоновским, их вязкость начинает зависеть от величины приложенной нагрузки и называется *эффективной*.

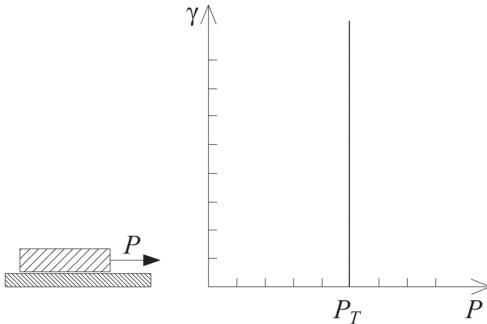


Рис. 6.4. Модель идеально пластического тела Сен-Венана – Кулона

Ньютоновские дисперсные системы. В области малых концентраций дисперсной фазы и в отсутствие структуры дисперсные системы в большинстве случаев ведут себя как ньютоновские жидкости. Зависимость вязкости таких систем от концентрации дисперсной фазы при условии

отсутствия взаимодействия частиц описывается уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi) \quad \text{или} \quad \eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi, \quad (6.4)$$

где η_0 , η , $\eta_{\text{уд}}$ – вязкости дисперсионной среды, дисперсной системы и удельная вязкость соответственно; φ – концентрация дисперсной фазы, выраженная в объемных долях; α – коэффициент формы частиц.

Наименьшее значение $\alpha = 2,5$ этот коэффициент принимает для частиц сферической формы. Для частиц неправильной формы $\alpha > 2,5$. Это связано с тем, что при движении частиц в потоке жидкости происходит их вращение. При этом гидродинамический объем вращения частиц неправильной формы оказывается больше их собственного объема. Уравнение Эйнштейна хорошо согласуется с экспериментальными данными только в области малых концентраций дисперсной фазы. Превышение определяемых значений вязкости над расчетными свидетельствует о проходящих в системе процессах взаимодействия частиц. Кроме того, отклонения от уравнения Эйнштейна могут быть связаны с наличием на межфазной поверхности развитых поверхностных слоев (двойных электрических, сольватных, адсорбционных), толщина которых δ соизмерима с размерами самих частиц. В этом случае уравнение Эйнштейна принимает следующий вид:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi_{эф}), \quad (6.5)$$

где $\varphi_{эф}$ – эффективная концентрация дисперсной фазы (см. уравнение (6.1)).

Если форма частиц близка к сферической и известны диаметр частиц d и их концентрация φ , то, экспериментально определив вязкость исследуемой системы, можно оценить толщину поверхностных слоев. Для этого по уравнению Эйнштейна рассчитывается значение $\varphi_{эф}$, а затем и δ по уравнению

$$\delta = \frac{d}{2} \left[\left(\frac{\varphi_{эф}}{\varphi} \right)^{1/3} - 1 \right]. \quad (6.6)$$

Неньютоновские дисперсные системы. Реологическое поведение неньютоновских дисперсных систем определяется типом формирующихся в них структур, который, в свою очередь, обусловлен балансом поверхностных сил, действующих между частицами, то есть видом потенциальных кривых. Таким образом, изучая структурно-механические свойства дисперсных систем, можно сделать выводы о типе их структуры и рассчитать параметры межчастичных взаимодействий (прочность единичных контактов).

Реологическое поведение структурированных дисперсных систем с коагуляционными контактами между частицами. В таких системах при любых скоростях сдвига протекают два противоположных процесса – разрушение пространственной сетки и ее восстановление. Поэтому для них на кривых течения (зависимостях скорости сдвига от напряжения сдвига) имеются две характерные точки – критическое напряжение сдвига P_K , отвечающее началу разрушения структуры, и максимальное напряжение сдвига P_M , при котором пространственная сетка практически полностью разрушается. Вследствие этого полные кривые течения и эффективной вязкости (зависимости вязкости от напряжения или скорости сдвига) для дисперсных систем с коагуляционной структурой имеют три участка (рис. 6.5).

При малых напряжениях сдвига ($P < P_K$) на кривых течения наблюдается линейный участок, выходящий из начала координат. Малый наклон этой прямой к оси абсцисс свидетельствует об очень низкой скорости развития деформации. Сами же деформации в этом случае могут достигать сколь угодно высоких значений. Такие деформации, превышающие упругие (гуковские), проявляются только при разрушении пространственной структуры, когда отдельные ее слои перемещаются друг относительно друга и система «течет». Течение ее происхо-

дит с такой низкой скоростью, что межчастичные связи, разорванные в одном месте, успевают восстановиться в другом. Поэтому число этих связей в структурной сетке остается постоянным и она фактически не изменяется (рис. 6.6, а). Структурированная система в этой области напряжений сдвига формально ведет себя как ньютоновская жидкость, ее вязкость постоянна и имеет максимальное значение η_{\max} . Такое реологическое поведение – течение структурированных систем с постоянной вязкостью называется *ползучестью*. Ползучесть наблюдается вплоть до достижения критического напряжения сдвига P_K .

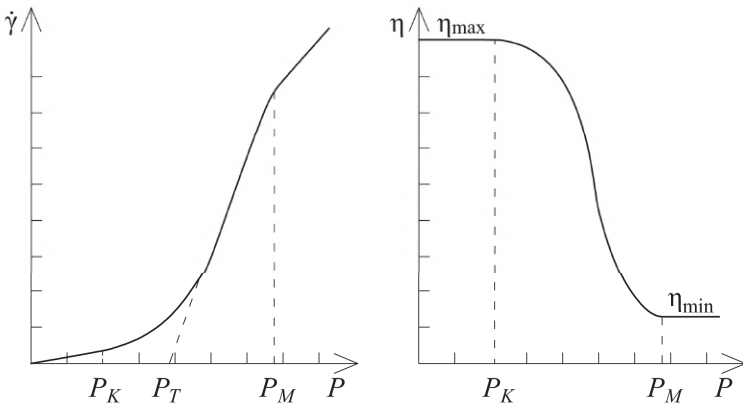


Рис. 6.5. Реологические кривые течения и эффективной вязкости дисперсных систем с коагуляционно-тиксотропными структурами

При $P > P_K$ разрушение межчастичных связей не успевает компенсироваться их восстановлением, в результате чего происходит разрушение структурной сетки. В объеме системы остаются отдельные фрагменты структуры, агрегаты частиц и индивидуальные частицы (рис. 6.6, б). При повышении сдвиговых напряжений происходит разрушение фрагментов структуры и срыв частиц с поверхности агрегатов, при этом размеры агрегатов уменьшаются, а число индивидуальных частиц растет. В результате эффективная вязкость системы резко снижается.

При достижении величины сдвигового напряжения P_M происходит полное разрушение всех элементов структуры и в системе остаются преимущественно индивидуальные частицы (рис. 6.6, в). В области напряжений сдвига $P > P_M$ дисперсные системы ведут себя как ньютоновские жидкости с постоянной минимальной вязкостью η_{\min} , которую называют вязкостью полностью разрушенной структуры. Величина η_{\min}

определяется вязкостью дисперсионной среды, объемной концентрацией дисперсной фазы и формой частиц. Для некоторых дисперсных систем отношение η_{\max}/η_{\min} может достигать 10^{9+11} . После снятия сдвиговых напряжений структура дисперсной системы в той или иной степени восстанавливается.

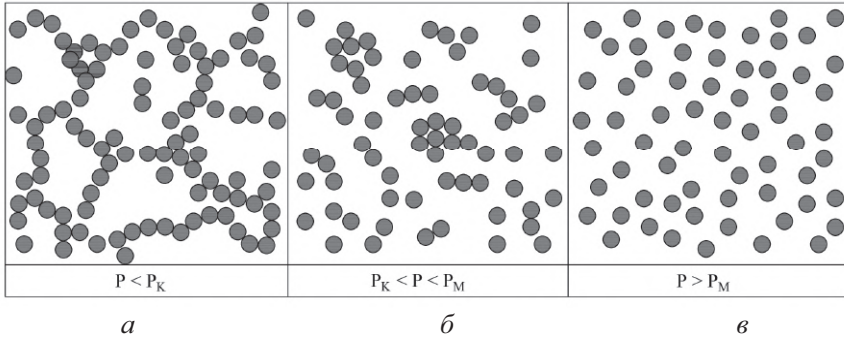


Рис. 6.6. Схема перестройки коагуляционной структуры под действием сдвиговых напряжений

Величины P_K , P_M и η_{\max} являются параметрами структуры, зависящими от числа межчастичных контактов на единицу площади сечения системы и прочности этих контактов. Определив их экспериментально, можно рассчитать прочность контактов между частицами в системе, установить влияние на них различных факторов. Однако, поскольку во многих случаях η_{\max} может отличаться от η_{\min} на несколько порядков величины, на одном и том же вискозиметре не всегда удастся снимать полные реологические кривые и достоверно определять значения P_K и P_M . В то же время на кривых течения в переходной области сдвиговых напряжений ($P_K < P < P_M$) имеется линейный участок, который описывается уравнением Бингама:

$$P = P_T + \eta^* \dot{\gamma}, \quad (6.7)$$

где P_T – предел текучести (бингамовский предел текучести); η^* – пластическая вязкость.

Экстраполяция этого участка до пересечения с осью абсцисс позволяет определить величину P_T , которая, так же как и P_K и P_M , зависит от числа и прочности межчастичных контактов. Поскольку бингамовский предел текучести проще определяется экспериментально, именно его величину наиболее часто используют для характеристики прочности коагуляционных структур. Котангенс угла наклона линейного участка кривой течения равен пластической вязкости η^* .

Второй участок реологических кривых часто описывается эмпирическим уравнением Оствальда – Вейля:

$$P = k\dot{\gamma}^n \quad \text{или} \quad \eta = k\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (6.8)$$

где k и n – постоянные коэффициенты, характеризующие данную дисперсную систему.

Для ньютоновских систем $n = 1$, для систем с коагуляционными контактами между частицами $n < 1$.

Рисунки 6.7 и 6.8 иллюстрируют влияние концентрации дисперсной фазы на процессы формирования структур с коагуляционными межчастичными контактами и изменение реологического поведения таких систем. В области малых концентраций средние расстояния между частицами достаточно велики и, следовательно, вероятность их взаимодействия мала (рис. 6.7, а). В этом случае дисперсные системы обычно ведут себя как ньютоновские жидкости, вязкость которых не зависит от величины приложенной нагрузки (рис. 6.8, кривые 1). Предел текучести в таких системах равен нулю. При увеличении ϕ в объеме системы начинают формироваться не связанные между собой агрегаты частиц (рис. 6.7, б). Вязкость таких суспензий повышается, однако они по-прежнему остаются ньютоновскими (рис. 6.8, кривые 2).

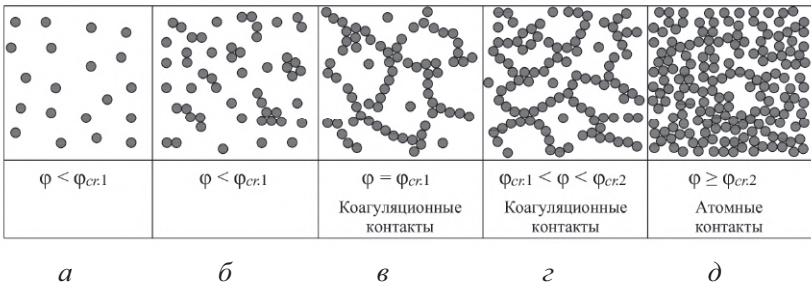


Рис. 6.7. Схема влияния концентрации дисперсной фазы на процессы формирования коагуляционных структур в агрегативно неустойчивых дисперсных системах

При достижении $\phi_{cr.1}$ в объеме системы возникает рыхлая, но уже непрерывная коагуляционная структура (рис. 6.7, в). Течение суспензий становится неньютоновским (начинает проявляться тиксотропия) и на кривых $\dot{\gamma} = f(P)$ появляется предел текучести P_T (рис. 6.8, кривые 3). При дальнейшем увеличении концентрации вводимые в систему дисперсные частицы встраиваются в структурную сетку, заполняя ее дефекты (вакансии), то есть происходит увеличение числа межчастичных

контактов на единицу площади сечения системы (рис. 6.7, *з*). При этом прочность самих контактов изменяется слабо и с увеличением их числа значение P_T монотонно растет (рис. 6.8, кривые 4).

При достижении второй критической концентрации структурообразования ϕ_{cr2} происходит резкое (на несколько порядков величины) увеличение предела текучести P_T (рис. 6.8, кривые 5). Это связано с тем, что при ϕ_{cr2} в системе практически не остается вакансий и дальнейшее увеличение концентрации становится возможным только за счет уменьшения расстояний между частицами (рис. 6.7, *д*). При этом преодолевается сопротивление поверхностных слоев и коагуляционные контакты переходят в атомные, прочность которых значительно выше. Таким образом, ϕ_{cr2} — это концентрация дисперсной фазы, при которой между частицами в системе возникают атомные контакты. При концентрациях свыше ϕ_{cr2} дисперсные системы превращаются в твердообразные пластические тела, их течение начинается только при $P > P_{CT}$ (P_{CT} — статическое предельное напряжение сдвига). Деформации становятся необратимыми, и ньютоновский участок в области больших сдвиговых напряжений обычно не реализуется вследствие нарушения сплошности системы. Для систем с коагуляционными структурами диапазон концентраций $\phi_{cr1} \div \phi_{cr2}$ обычно достаточно велик и может составлять несколько десятков объемных процентов.

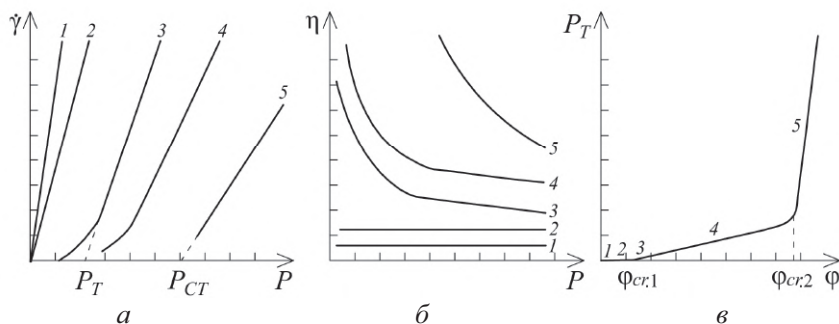


Рис. 6.8. Влияние концентрации дисперсной фазы на кривые течения (*а*), кривые эффективной вязкости (*б*) и величину предела текучести (*в*) в агрегативно неустойчивых дисперсных системах

Реологическое поведение дисперсных систем со структурами второго типа. Для таких систем, содержащих твердые частицы, характерно проявление *реологической дилатансии*. Реологическая дилатансия — обратимое увеличение вязкости системы при увеличении напряжения или скорости сдвига. Кривые течения и эффективной вязкости

для дилатантных систем представлены на рис. 6.9. В области малых напряжений сдвига вязкость таких систем является низкой и может оставаться постоянной в некотором диапазоне нагрузок. Затем, после достижения определенного сдвигового напряжения, вязкость резко возрастает. Предел текучести на кривых течения отсутствует. В том случае, если реологические кривые дилатантных систем описываются уравнением Оствальда – Вейля (6.8), показатель степени $n > 1$.

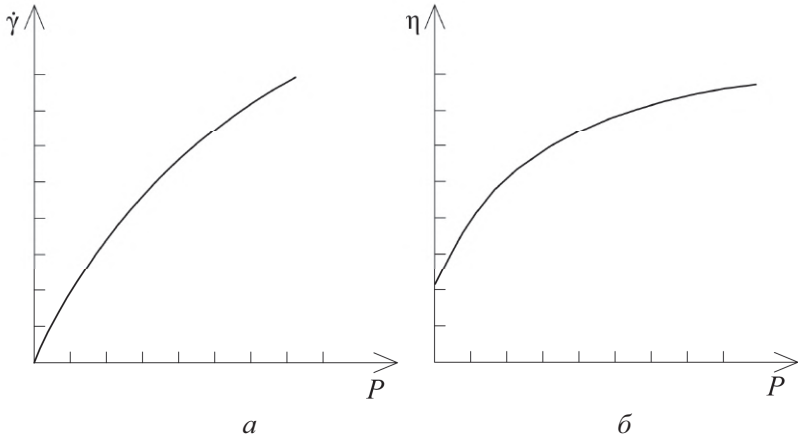


Рис. 6.9. Кривые течения и эффективной вязкости дисперсных систем с дилатантным реологическим поведением

В соответствии с современными представлениями механизм реологической дилатансии заключается в следующем. В области малых сдвиговых напряжений частицы могут легко перемещаться друг относительно друга, поскольку их перекрывающиеся поверхностные слои вызывают отталкивание частиц и играют роль своеобразной смазки. Перемещению частиц также способствует наличие в пространственной структуре дефектов (вакансий). В результате при небольших P эффективная вязкость системы остается невысокой. При увеличении сдвиговых напряжений регулярная структура превращается в неупорядоченную. При такой перестройке структуры в системе возникают высокие локальные напряжения, под действием которых преодолевается сопротивление поверхностных слоев, и между частицами формируются атомные контакты. Происходит так называемая вынужденная лиофобизация частиц. Число таких контактов возрастает с увеличением нагрузки, обуславливая возникновение структурной сетки, сопротивляющейся деформированию системы. После снятия нагрузки исходная регулярная

структура быстро восстанавливается в результате взаимного отталкивания поверхностных слоев.

Работа 27. Определение вязкости структурированной системы с помощью капиллярного вискозиметра

Цель работы: получение кривых течения для ньютоновской жидкости (воды) и неньютоновской жидкости; определение предельного напряжения сдвига и вязкости растворов полимера; построение графиков зависимости вязкости от нагрузки.

Реологические методы и приборы подразделяют на интегральные и дифференциальные с учетом «однородности» и «неоднородности» полей напряжений и деформаций.

Дифференциальные методы дают возможность исследовать непосредственно изменение деформации во времени в каждой точке системы при ее течении, т. е. установить поле деформаций и скоростей деформаций, а иногда и поле напряжений. К таким методам относятся микрокино съемка процессов течения, рентгеновское просвечивание и др. Интегральные методы позволяют наблюдать суммарный эффект течения. К наиболее применяемым интегральным методам, при которых проявляется неоднородность полей напряжений и деформаций, относится капиллярная вискозиметрия, метод внедрения конуса, метод падения шарика.

Капиллярные вискозиметры используют для исследования реологических свойств относительно невязких жидкостей. Разработано большое число конструкций капиллярных вискозиметров. Одним из них является вискозиметр Уббелюде (рис. 6.10).

Вискозиметр Уббелюде представляет собой U-образную трубку с расположенными на одном уровне небольшими резервуарами (шариками) одинакового объема. В одно из колен впаян капилляр, через который исследуемая жидкость под давлением перетекает из одного шарика в другой. Измерение с помощью капиллярного вискозиметра сводится к определению времени вытекания жидкости через капилляр с известными геометрическими параметрами. При стационарном ламинарном течении жидкости вязкость рассчитывают по уравнению Пуазейля (получающемуся путем интегрирования уравнения Ньютона):

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l}, \quad (6.9)$$

где V – объем жидкости, вытекающей из капилляра радиусом r и длиной l за время τ ; Δp – разность давлений на концах капилляра; η – вязкость (динамическая) жидкости.

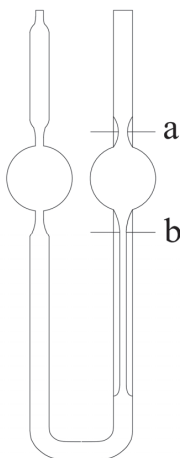


Рис. 6.10. Вискозиметр Уббеллоде

При работе с вискозиметром Уббеллоде объем вытекающей жидкости (равный объему шарика) постоянен. Поэтому при расчетах можно использовать уравнение Пуазейля в более простом виде:

$$\frac{1}{\tau} = k \frac{\Delta p}{\eta}, \quad (6.10)$$

где k – константа, характерная для данного вискозиметра.

Измерение вязкости методом капиллярной вискозиметрии проводят с помощью установки, схема которой приведена на рис. 6.11. Порядок работы на ней следующий. В тщательно вымытый вискозиметр с помощью воронки, вставленной в левое колено, наливают исследуемую жидкость. Жидкость наливают в таком количестве, чтобы ее уровень доходил примерно до середины шариков (см. рис. 6.10). Жидкость в правый шарик прокачивают с помощью резиновой груши. После этого воронку вынимают и

вискозиметр помещают в термостат.

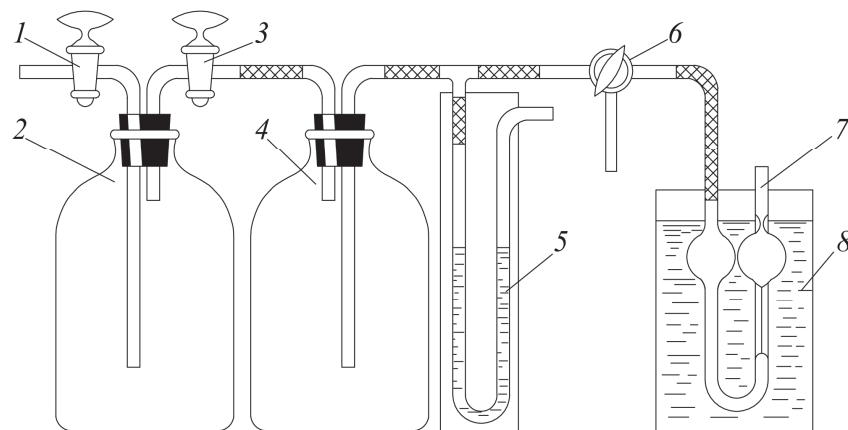


Рис. 6.11. Схема установки для измерения вязкости с помощью капиллярного вискозиметра: 1, 3 – двухходовые краны; 2 – ресивер; 4 – моностаг; 5 – манометр; 6 – трехходовой кран; 7 – вискозиметр; 8 – термостат.

После термостатирования на левое колено вискозиметра надевают резиновую трубку и соединяют его с системой разрежения, как это показано на рис. 6.11. В системе создают требуемое разрежение, для чего используют вакуумный насос. Предварительно проверяют положение кранов установки: краны 1 и 3 должны быть закрыты, а кран 6 находится в положении «вакуум» (вискозиметр соединен с атмосферой). Включают насос (на рис. 6.11 не показан), открывают кран 1 и в системе создают требуемое давление, которое контролируют по дифференциальному манометру 5 (давление регулируют с помощью крана 3). Давление можно снизить, поворачивая трехходовой кран 6 в положение «атмосфера». Установив нужное давление, краны 1 и 3 закрывают, а насос выключают.

С помощью резиновой груши засасывают жидкость в вискозиметре выше отметки *a* в правом колене (см. рис. 6.10), а трубку, надетую на это колено, зажимают пальцами. Переводят кран 6 в положение «вискозиметр» (при этом вискозиметр соединяется с системой вакуума) и тут же разжимают резиновую трубку. Жидкость при этом перетекает из правого колена вискозиметра в левое. По секундомеру фиксируют время (с точностью до 0,1 с), в течение которого жидкость проходит расстояние от верхней отметки *a* до нижней отметки *b*, т. е. определяют время истечения постоянного объема жидкости *V* через капилляр вискозиметра.

После прохождения уровня жидкости через отметку *b* кран 6 переводят в положение «вакуум», в противном случае жидкость из вискозиметра попадает в вакуумную систему.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Установка для измерения вязкости.
- Секундомер.
- Воронка.
- Резиновая груша.
- Раствор полимера (например, желатины) или гидрозоль (например, гидроксида железа).

Вискозиметр заполняют дистиллированной водой и определяют время истечения τ при перепаде давления 5600–5800 Па (~50 см столба манометрической жидкости). Далее проводят измерения при других давлениях, уменьшая его каждый раз примерно на 700–800 Па (~5 см столба жидкости). Всего проводят 6–7 измерений.

Аналогичные измерения проводят для растворов полимера (гидрозолей), только для них измерения следует начинать с перепада давлений 1200–1400 Па (~10–15 см столба манометрической жидкости).

После окончания работы вискозиметр промывают дистиллированной водой с помощью водоструйного насоса. Полученные результаты записывают в табл. 6.1.

Таблица 6.1. *Результаты измерения времени истечения с помощью капиллярного вискозиметра*

| Вода | | | Раствор полимера (гидрозоль) | | | |
|-----------------|------------|----------------------------|------------------------------|------------|----------------------------|----------------|
| Δp , Па | τ , с | $1/\tau$, с ⁻¹ | Δp , Па | τ , с | $1/\tau$, с ⁻¹ | η , мПа·с |
| | | | | | | |

По данным табл. 6.1 строят кривые течения для воды и раствора полимера (или гидрозоля) в координатах $1/\tau = f(\Delta p)$ и находят для раствора полимера (или гидрозоля) предельное напряжение сдвига по Бингаму P_T . Используя справочные данные о вязкости воды (см. табл. 1 в приложении), по тангенсу угла наклона кривой течения для нее находят константу k в уравнении (6.10) и по этому уравнению рассчитывают значения η раствора полимера (или гидрозоля) как функцию Δp . Для раствора полимера (или гидрозоля) строят графики в координатах $\eta = f(\Delta p)$.

Работа 28. Исследование реологических свойств высококонцентрированных суспензий с помощью ротационного вискозиметра

Цель работы: измерение и построение кривых течения и эффективной вязкости; определение зависимости предела текучести суспензий от концентрации дисперсной фазы; определение прочности единичных контактов.

Для определения реологических характеристик дисперсных систем наиболее часто используют ротационные вискозиметры, которые характеризуются широкими пределами измерений и высокой воспроизводимостью результатов. Рабочий узел таких вискозиметров обычно представляет собой систему коаксиальных цилиндров (в современных приборах также часто используется измерительная система «конус – плоскость»), в зазор между которыми помещается исследуемая система. Обычно наружный цилиндр является неподвижным, а внутренний цилиндр (ротор) может совершать вращательное движение.

Все конструкции ротационных вискозиметров делятся на два типа: в одних выдерживается постоянной скоростью деформации ($\dot{\gamma} = \text{const}$), в других – напряжением сдвига ($P = \text{const}$). В приборах, работающих в режиме ($\dot{\gamma} = \text{const}$), ротор вращается с постоянной скоростью, увлекая за собой исследуемую систему, при этом динамометрическое устройство, связанное с ротором, фиксирует величину сдвигового напряжения. Такие вискозиметры в настоящее время получили наибольшее распространение. В приборах с постоянным напряжением сдвига к ротору прикладывается постоянный крутящий момент и регистрируется угловая скорость его вращения, пропорциональная скорости деформации исследуемой системы.

Данные реологических измерений позволяют определить прочность единичных контактов \bar{F}_1 , формирующихся между частицами в дисперсных системах. Для этого применяют различные модельные представления о строении структуры. Для суспензий наиболее часто используют модель, предложенную Е. Д. Яхниным, в которой принимается, что структура представляет собой трехмерную решетку из агрегированных частиц. В соответствии с этой моделью величина \bar{F}_1 рассчитывается по следующему уравнению:

$$\bar{F}_1 = \frac{P_T d^2 \rho (\rho - \rho_0) (\varphi_{\max} - \varphi_{cr1}) (\varphi_{\max} - \varphi)}{\rho_{\max}^2 (\varphi - \varphi_{cr1})}, \quad (6.11)$$

где P_T – предел текучести системы; d – средний размер частиц; φ – концентрация дисперсной фазы суспензии, выраженная в объемных долях; φ_{\max} – концентрация, соответствующая наиболее плотной упаковке частиц; φ_{cr1} – первая критическая концентрация структурообразования; ρ – плотность дисперсной фазы; ρ_0 – плотность дисперсионной среды; ρ_{\max} – плотность суспензии при максимально плотной упаковке частиц φ_{\max} .

Плотность суспензии при максимально плотной упаковке частиц ρ_{\max} рассчитывается по уравнению

$$\rho_{\max} = \rho \varphi_{\max} + \rho_0 (1 - \varphi_{\max}). \quad (6.12)$$

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Ротационный вискозиметр.
- Секундомер.
- Весы с точностью до 0,1 г.

- Пипетка на 10 мл с делениями.
- Керамические стаканы емкостью 50–100 мл.
- Шпатель.
- Пылевидный кварц.
- 0,5%-ный раствор водорастворимого полимера, например натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ).

Вариант 1

Готовят суспензии пылевидного кварца в растворе NaКМЦ общей массой 25 г с концентрациями дисперсной фазы: 68; 70; 72 и 74% мас. (концентрации могут быть изменены по указанию преподавателя). Суспензии тщательно перемешивают шпателем. Исследуемую суспензию наливают во внешний цилиндр вискозиметра и проводят измерения эффективной вязкости при последовательно увеличивающихся нагрузках. Полученные экспериментальные и расчетные данные заносят в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Экспериментальные и расчетные данные реологических измерений

| № образца | Концентрация дисперсной фазы суспензий, % мас. | Напряжение сдвига P , Па | Скорость деформации $\dot{\gamma}$, с ⁻¹ | Эффективная вязкость η , мПа·с |
|-----------|------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | |

По полученным данным для всех суспензий строят реологические кривые течения $\dot{\gamma} = f(P)$ и эффективной вязкости $\eta = f(P)$. Для каждой суспензии, экстраполируя линейный участок кривой течения до пересечения с осью абсцисс, определяют величину предела текучести P_T . По котангенсам углов наклона линейных участков кривых течения находят значения пластической вязкости η^* . Строят графики зависимостей P_T и η^* от концентрации дисперсной фазы суспензий, выраженной в объемных долях.

Объемную долю дисперсной фазы φ рассчитывают по формуле

$$\varphi = \frac{m / \rho}{m / \rho + m_0 / \rho_0}, \quad (6.13)$$

где m и m_0 – масса дисперсной фазы и дисперсионной среды в образце.

Для исследуемых суспензий принимают, что $\rho = 2,7$ г/см³ и $\rho_0 = 1,0$ г/см³. Расчетные реологические параметры суспензий заносят в табл. 6.3 и проводят анализ полученных результатов.

Таблица 6.3. *Реологические параметры суспензий*

| № образца | Объемная концентрация дисперсной фазы суспензий φ , об. доля | Предел текучести P_T , Па | Пластическая вязкость η^* , мПа·с |
|-----------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| | | | |

Вариант 2

Экспериментальная часть работы проводится в соответствии с вариантом 1, только в этом случае приготавливают шесть образцов с концентрациями дисперсной фазы: 68; 69; 70; 72; 73 и 74% мас. (концентрации могут быть изменены по указанию преподавателя). Для всех суспензий строят кривые течения $\dot{\gamma} = f(P)$ и эффективной вязкости $\eta = f(P)$. Экстраполируя линейные участки кривых течения до пересечения с осью абсцисс, определяют значения пределов текучести P_T (для каждой суспензии). Строят график зависимости P_T от концентрации дисперсной фазы суспензий, выраженной в объемных долях (см. формулу (6.13)). Экспериментальные данные и расчетные реологические параметры суспензий заносят в таблицы (см. табл. 6.2 и 6.3).

Экстраполяцией зависимости $P_T = f(\varphi)$ до пересечения с осью абсцисс определяют первую критическую концентрацию структурообразования φ_{cr1} . Для всех образцов суспензий по уравнению (6.11) рассчитывают значения прочности единичных контактов \bar{F}_1 . Для суспензий пылевидного кварца принимаем, что $\varphi_{\max} = 0,64$. Полученные результаты заносят в таблицу (табл. 6.4), строят график зависимости $\bar{F}_1 = f(\varphi)$ и делают выводы о типе контактов между частицами.

Таблица 6.4. *Влияние концентрации дисперсной фазы суспензий на прочность единичных контактов и величину критического размера частиц*

| № образца | Объемная концентрация дисперсной фазы φ , об. доля | Прочность единичного контакта \bar{F}_1 , Н |
|-----------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| | | |

Работа 29. Изучение влияния концентрации растворов полимеров на их вязкость с помощью реовискозиметра

Цель работы: получение реологических кривых для растворов полимера при различных концентрациях; определение предельных напряжений сдвига; построение зависимостей минимальной вязкости растворов полимеров и предельного напряжения сдвига от концентрации полимера.

Экспериментально наблюдаемые концентрационные зависимости вязкости растворов полимеров показывают, что их удельная вязкость $\eta_{уд}$, как правило, не подчиняется закону Эйнштейна (см. уравнение (6.4)), применяемому для агрегативно устойчивых дисперсных систем. Для растворов полимеров эти зависимости нелинейны и имеют вид, показанный на рис. 6.12.

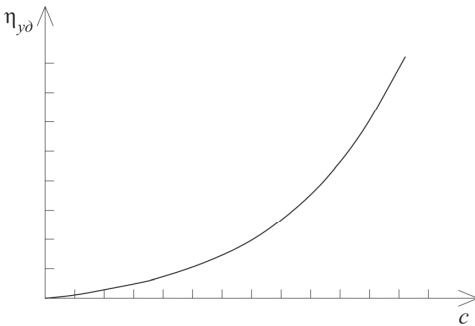


Рис. 6.12. Зависимость удельной вязкости раствора полимера от концентрации

Одной из причин невыполнения для них уравнения (6.4) является возможность изменения конформаций макромолекул и их ориентации в потоке в процессе течения. В теории Эйнштейна рассматриваются дисперсные системы, являющиеся ньютоновскими жидкостями. Такими могут быть лишь те системы, частицы которых имеют сферическую форму или близкую к ней. В этом случае коэффициент формы $\alpha \approx 2,5$. Если частицы имеют несферическую форму, коэффициент α превышает это значение, поскольку объем их вращения больше собственного объема. Это приводит к увеличению сопротивления частиц при их движении, в связи с чем вязкость системы при той же объемной доле φ , что и для сферических частиц, повышается. При сильно выраженной анизометричности частиц наблюдается не только рост вязкости, но и неньютоновское течение системы, при котором вязкость становится зависимой от напряжения P и скорости сдвига $d\gamma/dt$.

Такое аномально вязкое течение характерно для растворов полимеров, причем независимо от гибкости их цепей. Они даже при очень малых концентрациях ведут себя как псевдопластические стационарные

жидкости, и их вязкость уменьшается при увеличении скорости течения. Макромолекулы жесткоцепных полимеров в растворе обычно принимают конформацию стержня (в виде вытянутых цепей). Поэтому они при малых напряжениях сдвига оказывают большое гидродинамическое сопротивление, а при увеличении скорости сдвига ориентируются вдоль направления потока. В результате гидродинамическое сопротивление макромолекул потоку уменьшается, следовательно, уменьшается и вязкость раствора.

Аналогичным образом ведут себя и растворы гибкоцепных полимеров, в которых макромолекулы, как правило, находятся в виде клубков, только в данном случае ориентации полимерных цепей предшествует их распрямление. Уменьшение вязкости растворов происходит до тех пор, пока имеется возможность дальнейшей ориентации макромолекул. Этому препятствует их тепловое движение, поэтому степень ориентации полимерных цепей зависит от соотношения интенсивности теплового движения и величины приложенного напряжения сдвига. Роль теплового движения снижается по мере увеличения скорости течения раствора, и при определенных значениях P и $d\gamma/dt$ макромолекулы в системе становятся предельно деформированными и ориентированными по направлению потока, вследствие чего раствор ведет себя как ньютоновская жидкость, вязкость которой постоянна.

Таким образом, на кривых течения разбавленных растворов полимеров имеются два участка с постоянной вязкостью: с наибольшей ньютоновской вязкостью η_{\max} при малых P (в отсутствие эффекта ориентации макромолекул) и с наименьшей ньютоновской вязкостью η_{\min} при больших P , при которых полимерные молекулы полностью ориентированы в потоке. Область промежуточных значений P отвечает участку течения с изменяющейся, так называемой эффективной вязкостью $\eta_{\text{эф}}$.

Другой причиной несоблюдения уравнения (6.4) для растворов полимерных веществ является проявление в них межмолекулярных взаимодействий: между молекулами растворителя и полимера и макромолекул друг с другом. При хорошем сродстве между растворителем и полимером размер клубков макромолекул может существенно увеличиваться за счет проникновения в них растворителя. Наличие связанного растворителя в макромолекулах приводит к более резкому повышению $\eta_{\text{уд}}$ с ростом ϕ , чем предсказывает уравнение Эйнштейна. Этот эффект можно учесть, вводя в уравнение (6.4) соответствующую поправку:

$$\eta_{\text{yo}} = \alpha \frac{V^* c}{m} = \alpha \frac{N_A V^* c}{M}, \quad (6.14)$$

где V^* – объем набухшего полимерного клубка; m – масса макромолекулы; c – массовая концентрация раствора; M – молярная масса полимера; N_A – число Авогадро.

Принимая, что коэффициент формы $\alpha = 2,5$, и заменяя удельную вязкость характеристической вязкостью $[\eta]$ (см. уравнение (4.8)), для растворов с макромолекулами в виде непротекаемых клубков в соответствии с (6.14) имеем

$$[\eta] = 2,5 N_A \frac{V^*}{M} = \frac{10\pi N_A r_s^3}{3M}, \quad (6.15)$$

где r_s – радиус гидродинамически эквивалентной сферы.

Параметр r_s используют в качестве гидродинамической характеристики размеров клубков макромолекул, прочно удерживающих внутри себя растворитель. Поскольку степень набухания макромолекул зависит от природы растворителя, величина поправки в уравнении Эйнштейна (приращение r_s) будет тем больше, чем более хорошим по отношению к данному полимеру является растворитель.

Взаимодействия между макромолекулами можно описать функцией концентрации, возрастающей по мере перехода от сильно разбавленных растворов к растворам средних концентраций. Учитывая, что эти взаимодействия зависят от доли объема, занятой молекулярными клубками, выразим приращение вязкости системы как следствие приращения концентрации полимера $d\varphi$. Тогда в соответствии с формулой Эйнштейна:

$$d\eta = \eta d\varphi. \quad (6.16)$$

Решение этого уравнения при условии, что при $\varphi = 0$ вязкость раствора η равна вязкости растворителя η_0 , дает

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha\varphi). \quad (6.17)$$

После разложения экспоненты в ряд имеем

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \alpha\varphi + \frac{1}{2}\alpha^2\varphi^2 + \dots \right) \text{ или } \eta_{\text{yo}} = \alpha\varphi + \frac{1}{2}\alpha^2\varphi^2 + \dots \quad (6.18)$$

Заменяя объемную долю φ на массовую концентрацию и принимая во внимание увеличение объема клубков макромолекул в результате их взаимодействия с растворителем и то, что при бесконечно малых

концентрациях $\alpha V^*/m = [\eta]$, получаем

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \left(1 + k' [\eta] c + k'' [\eta]^2 c^2 + \dots \right). \quad (6.19)$$

Последнее уравнение известно как общее уравнение Хаггинса для приведенной вязкости растворов полимеров. В нем взаимодействие между растворителем и полимером отражают два параметра: вискозиметрическая константа Хаггинса k' и характеристическая вязкость $[\eta]$. При усилении взаимодействия между молекулами растворителя и полимера константа k' уменьшается, а величина $[\eta]$, наоборот, растет. Константа k'' характеризует взаимодействие между полимерными молекулами при парных столкновениях.

Уравнение (6.19) применимо для растворов, в которых макромолекулы принимают форму непротекаемых для растворителя клубков, и достаточно хорошо описывает их вязкость при относительно невысоких концентрациях. Вязкость умеренно концентрированных растворов полимеров удовлетворительно описывается уравнением Мартина:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \exp(K_M \cdot [\eta] \cdot c), \quad (6.20)$$

где K_M — постоянная Мартина.

При концентрации, соответствующей критической концентрации структурообразования, взаимодействие между макромолекулами приводит к образованию пространственной сетки по всему объему раствора. В результате этого приведенная вязкость системы резко возрастает и наблюдается сильное отклонение от уравнения Эйнштейна. В этом случае уравнения (6.19) и (6.20) также не выполняются, а система характеризуется структурной вязкостью. Полные кривые течения и эффективной вязкости для структурированных растворов полимеров имеют такой же вид, что и для разбавленных растворов, с тем лишь отличием, что для них отношение η_{\max}/η_{\min} намного больше и может составлять десятки или сотни.

Пространственные структуры, возникающие даже при невысоких концентрациях полимера, обладают определенной прочностью. В качестве характеристики их прочности используют значения предела текучести P_T . С ростом концентрации растворов число узловых частиц в структурной сетке увеличивается, поэтому значения P_T и η_{\max} повышаются. Таким образом, проводя вискозиметрическое исследование растворов полимеров в широком интервале концентраций, можно получить весьма ценную информацию об их структурных особенностях и тем

самым выявить влияние межмолекулярных взаимодействий на их реологические параметры.

Для измерения вязкости в данной работе используют реовискозиметр Гепплера. Реовискозиметры относятся к приборам с рычажным нагружением и позволяют проводить измерения в довольно широком интервале напряжений сдвига. С помощью реовискозиметра можно измерять вязкость как ньютоновских жидкостей, так и структурированных систем.

Схема реовискозиметра Гепплера приведена на рис. 6.13. Основными элементами его являются индикатор 1, арретир 2, коромысло 4, на котором через шарнир 5 с маятником 6 крепится стержень с шариком 9, термостат 8 и измерительная пробирка 10. Постоянная нагрузка P на исследуемую систему, которая помещается в цилиндрическую пробирку, создается с помощью груза, устанавливаемого на чашечке 3. Под действием приложенной нагрузки шарик вдавливается в исследуемую систему, и деформация γ регистрируется по индикатору часового типа. Скорость деформации $\dot{\gamma}$ определяется по времени τ прохождения стрелкой индикатора определенного числа делений на его шкале. Время τ фиксируют по секундомеру с точностью до 0,1 с.

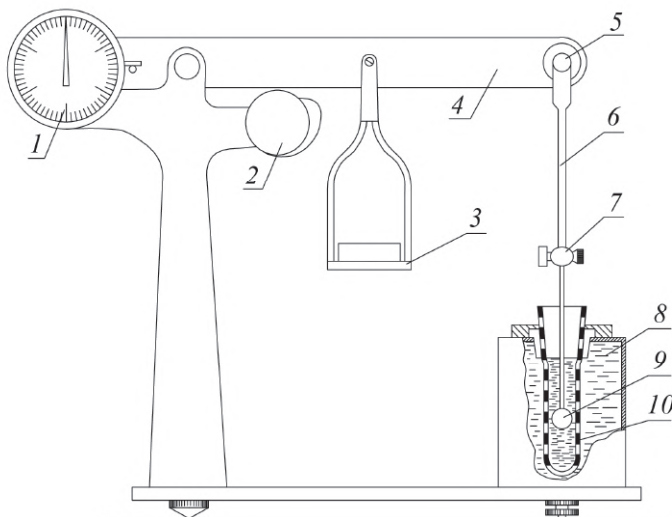


Рис. 6.13. Схема реовискозиметра Гепплера: 1 – индикатор; 2 – арретир; 3 – чашечка для груза; 4 – коромысло; 5 – шарнир; 6 – маятник; 7 – зажим; 8 – термостат; 9 – шарик, укрепленный на стержне; 10 – пробирка.

Динамическую вязкость системы рассчитывают как

$$\eta = P / \dot{\gamma} = kP\tau, \quad (6.21)$$

где k – константа, определяемая геометрическими характеристиками пробирки и шарика.

Константу k находят путем калибровки по стандартной жидкости с известной вязкостью. В качестве стандартной жидкости может быть использована дистиллированная вода.

Измерения выполняют 3 раза и по ним рассчитывают среднее значение времени опускания шарика τ_{cm} . Константу k определяют из соотношения

$$k = \frac{\eta_{cm}}{P\tau_{cm}}. \quad (6.22)$$

Измерение с помощью реовискозиметра проводят следующим образом. В измерительную пробирку наливают исследуемую жидкость в таком объеме, чтобы ее уровень находился примерно на 2 мм выше узкой цилиндрической части, и с помощью прижимного приспособления фиксируют ее в термостате. Арретиром (в виде эксцентрика) устанавливают коромысло в верхнее положение и опускают шарик, соединенный со стержнем, в пробирку на небольшую глубину так, чтобы он был погружен только в ее измерительной части (с постоянным по высоте внутренним диаметром). Стержень с шариком вставляют в маятник 6 и укрепляют с помощью зажима 7. Устанавливают на чашечке 3 требуемый груз и измеряют скорость опускания шарика в исследуемую жидкость. Для этого прибор переводят в рабочее положение, освободив арретир. При прохождении стрелки индикатора через нулевую отметку включают секундомер. При опускании шарика в измерительной части пробирки на 30 мм, чему соответствует положение стрелки индикатора на делении 30, секундомер выключают. По окончании измерения поворотом арретира шарик возвращают в исходное верхнее положение.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Реовискозиметр Гепплера.
- Секундомер.
- Колбы емкостью 50 мл.
- Пипетки емкостью 10 мл.
- Водный раствор полимера, например раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Готовят пять растворов полимера по 25 мл с концентрацией 5, 10, 20, 30 и 40 г/л (концентрации могут быть изменены по указанию преподавателя).

давателя) путем разбавления исходного раствора дистиллированной водой. По описанной выше методике находят вязкость приготовленных растворов.

Измерения проводят при различных, последовательно увеличивающихся нагрузках (один раз при каждой нагрузке), начиная с 10 г/см^2 . Нагрузки увеличивают до тех пор, пока время опускания шарика не будет составлять 3,0–3,5 с.

При расчете вязкости растворов по формуле (6.22) нагрузку P выражают в Н/м^2 , поэтому указанные выше значения P в г/см^2 необходимо умножить на пересчетный коэффициент 98,1.

Таблица 6.5. *Экспериментальные данные по определению вязкости растворов полимера с помощью реовискозиметра*

| Концентрация раствора c , г/л | Нагрузка P | | Время опускания шарика τ , с | Скорость деформации $\dot{\gamma}$, с^{-1} | Вязкость раствора η , $\text{мПа}\cdot\text{с}$ |
|---------------------------------|-----------------|----|-----------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| | г/см^2 | Па | | | |
| | | | | | |

Полученные результаты записывают в таблицу (см. табл. 6.5). По данным таблицы для всех растворов строят кривые течения и графики зависимости вязкости η от нагрузки P и определяют значения P_T и η_{\min} .

По полученным данным строят кривые $\eta_{\min} = f(c)$, а также $P_T = f(c)$ и анализируют найденные зависимости.

Работа 30. Реологические свойства адсорбционных полимерных пленок

Цель работы: определение реологических характеристик адсорбционного слоя из молекул высокомолекулярного соединения на границе раздела «жидкость – жидкость».

Полимерные вещества обладают высокой адсорбционной способностью и из растворов могут адсорбироваться на самых различных поверхностях раздела фаз, в том числе и на подвижных границах («жидкость – газ», «жидкость – жидкость»). В процессе адсорбции изменяются конформации макромолекул, клубки разворачиваются, при этом полярные функциональные группы обращаются в сторону полярной фазы, а неполярные участки полимерных цепей – к неполярной. В результате на границе раздела фаз формируются конденсированные пленки, как правило, в твердообразном (гелеобразном) состоянии, имеющие довольно большую толщину (до нескольких микрон). Такие пленки могут

образовываться также при растекании растворов полимеров с последующим испарением растворителя. Структура пленок и их толщина прежде всего зависят от природы полимера, его молекулярной массы, гибкости цепи, природы растворителя и концентрации раствора.

Полимерные пленки обладают определенными реологическими свойствами. Они, как и объемные структурированные системы, могут проявлять свойства жидкостей (текучесть, пластическое течение) или твердых тел (прочность, упругость, эластичность). Поведение таких пленок определяется характером расположения полимерных цепей на границе раздела фаз и их взаимодействием, а при больших толщинах – прочностью и структурой надмолекулярных образований.

Существуют два основных способа исследования реологических свойств поверхностных слоев. В соответствии с первым способом нагрузка, действующая на систему, поддерживается постоянной, а измеряется зависимость деформации γ от времени τ действия нагрузки. При втором способе измеряются деформации при разных нагрузках. По полученным деформационным кривым $\gamma = f(\tau)$ или $\gamma = f(P)$ рассчитываются параметры, характеризующие структурно-механические свойства исследуемой системы.

Структурно-механические свойства реальных тел моделируются с помощью комбинаций из простейших идеальных реологических моделей: модели Гука, модели Ньютона и модели Сен-Венана – Кулона. Эти три модели иллюстрируют соответственно идеально упругое тело, идеально вязкую жидкость и идеально пластичное тело. Соединяя последовательно или параллельно эти простейшие модели, можно получать составные модели, параметры которых будут близки к свойствам реальных тел. Так, последовательное сочетание моделей Гука и Ньютона (упругого и вязкого элементов) дает модель Максвелла (рис. 6.14), иллюстрирующую свойства упруговязкого тела и учитывающую упругие свойства у жидкости. Зависимость деформации этой модели от времени действия нагрузки приведена на рис. 6.15.

При последовательном соединении элементов Гука и Ньютона на обе составные части модели действуют одинаковые силы (напряжение сдвига P), а деформации и скорости деформации этих элементов суммируются:

$$\gamma = \gamma_{\Gamma} + \gamma_{\text{H}} \quad \text{и} \quad \frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{d\gamma_{\Gamma}}{d\tau} + \frac{d\gamma_{\text{H}}}{d\tau}, \quad (6.23)$$

где γ – общая деформация; γ_{Γ} – деформация упругого элемента; γ_{H} – деформация вязкого элемента.

При наложении постоянной нагрузки P к модели Максвелла вначале деформируется элемент Гука (мгновенная обратимая деформация – γ_0), а затем начинается вязкое течение (необратимая деформация – γ_1), обусловленная деформацией элемента Ньютона. При снятии нагрузки ($P = 0$) упругая деформация исчезает, а модель сохраняет необратимую деформацию γ_1 . По величине γ_0 может быть рассчитан модуль упругости E_1 :

$$E_1 = P / \gamma_0, \quad (6.24)$$

а по величине необратимой деформации γ_1 можно найти динамическую вязкость (при $d\gamma/d\tau = \text{const}$):

$$\eta_1 = P\tau / \gamma_1. \quad (6.25)$$

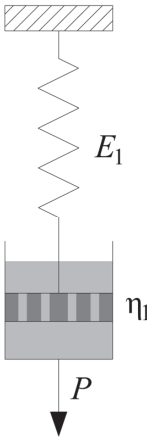


Рис. 6.14. Модель Максвелла

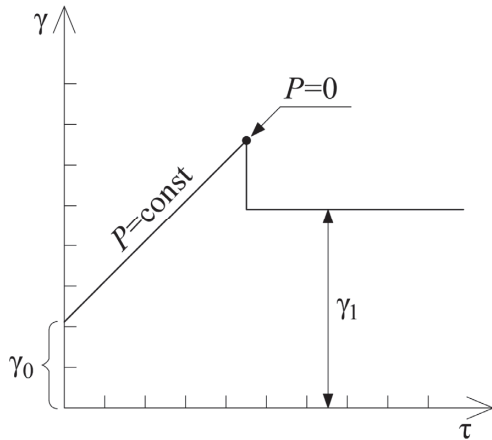


Рис. 6.15. Деформационная кривая модели Максвелла

Общая деформация и скорость деформации модели Максвелла равны:

$$\gamma = \frac{P}{E_1} + \frac{P\tau}{\eta_1}, \quad (6.26)$$

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{1}{E_1} \cdot \frac{dP}{d\tau} + \frac{P}{\eta_1}. \quad (6.27)$$

При $\gamma = \text{const}$ и $d\gamma/d\tau = 0$ из уравнения (6.28) получаем

$$P = P_0 \exp(-\tau / \lambda), \quad (6.28)$$

где $\lambda = \eta_1 / E_1$ – время релаксации напряжения.

Величина λ соответствует времени, за которое начальное напряжение P_0 при постоянной деформации уменьшается в e раз. Скорость ре-

лаксации напряжения в упруговязких телах тем больше, чем выше величина λ . Релаксацию напряжения в них иллюстрирует рис. 6.16.

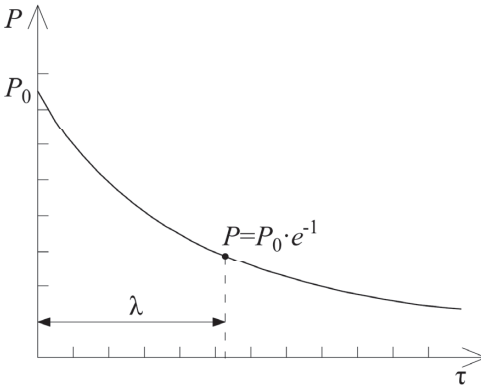


Рис. 6.16. Кривая релаксации напряжения

Согласно уравнению (6.28), реологическое поведение упруговязких тел зависит от соотношения времени действия нагрузки и времени релаксации λ . Если время релаксации λ мало по сравнению со временем действия напряжения сдвига, система ведет себя как жидкость и в процессе ее течения значение P уменьшается. Полная релаксация напряжения в ней происходит при $\tau \rightarrow \infty$.

При $\lambda \gg \tau$ система по свойствам приближается к твердому упругому телу. В этом случае релаксация напряжения не успевает произойти и начальное напряжение P_0 сохраняется в течение всего времени τ .

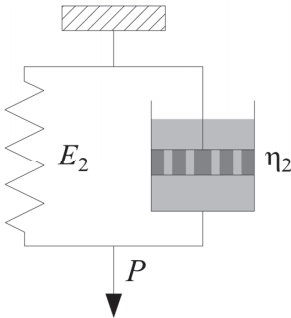


Рис. 6.17. Модель Кельвина – Фойгта

При параллельном соединении тех же элементов (Гука и Ньютона) получаем составную модель Кельвина – Фойгта (рис. 6.17). Она отражает поведение вязкоупругих тел, обладающих эластичностью. Упругая деформация в них возникает не мгновенно, а только через определенный промежуток времени, необходимый для деформации модели Ньютона.

В отличие от модели Максвелла, при параллельном соединении упругой пружины и вязкого элемента деформации в них одинаковы, а напряжения сдвига суммируются:

$$P = P_G + P_H, \quad (6.29)$$

где P_G и P_H – напряжения сдвига в упругом и вязком элементах соответственно.

При приложении постоянной нагрузки $P = \text{const}$ деформация модели Кельвина – Фойгта развивается во времени постепенно, как это по-

казано на рис. 6.18. Скорость деформации модели в этом случае равна

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{P - P_r}{\eta_2} = \frac{P}{\eta_2} - \frac{E_2}{\eta_2} \gamma. \quad (6.30)$$

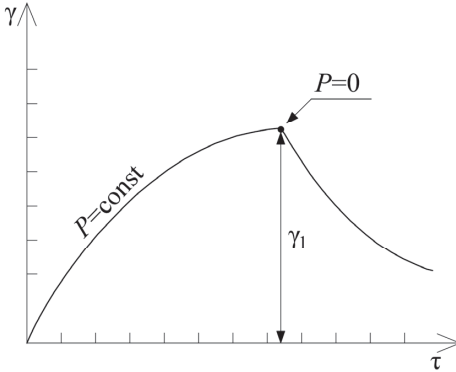


Рис. 6.18. Деформационная кривая модели Кельвина – Фойгта

Под действием постоянной нагрузки P приводится в движение поршень элемента Ньютона, но скорость его перемещения с течением времени уменьшается, так как на упругий элемент приходится все большая часть усилия. Когда скорость деформации становится равной нулю, деформация модели достигает максимального значения, определяемого модулем упругости пружины.

Чтобы выразить зависимость деформации вязкоупругих тел от времени, проинтегрируем уравнение (6.30). При условии постоянства нагрузки получаем

$$\gamma = \frac{P}{E} (1 - e^{-\tau/\theta}). \quad (6.31)$$

Параметр $\theta = \eta_2/E_2$ называют временем запаздывания или релаксации деформации. Его величина характеризует эластичность тела. Чем больше θ , тем сильнее у него выражена эластичность. В качестве характеристики эластичности вязкоупругих тел часто используют и другой параметр – модуль эластической деформации E_2 , который рассчитывают по величине деформации γ_3 , максимально достижимой при данной нагрузке:

$$E_2 = \frac{P}{\gamma_3}. \quad (6.32)$$

Эластическое поведение механически обратимо. При снятии нагрузки с деформированной вязкоупругой системы она возвращается в первоначальное состояние, но не сразу, а постепенно. При этом скорость сокращения деформации, как и ее возникновения, со временем уменьшается (рис. 6.18, деформационная кривая при $P = 0$). Этот процесс – упругое последствие – описывается уравнением, аналогичным

(6.31), только в данном случае без свободного члена ($P = 0$):

$$\gamma = \gamma_1 \exp(-\tau / \theta), \quad (6.33)$$

где γ_1 – начальная деформация тела в момент снятия нагрузки.

Упругое последствие также связано с эластичностью системы, и его длительность зависит от времени релаксации деформации θ . В соответствии с уравнением (6.33) в высокоэластических телах деформация полностью исчезает только через бесконечно большой промежуток времени. Поэтому в них в любое конечное время существует некоторая остаточная деформация.

Известны и более общие модели, например последовательное соединение моделей Максвелла и Кельвина – Фойгта (рис. 6.19) позволяет смоделировать систему, обладающую упругой деформацией, эластичностью, а также способностью к релаксации напряжений. Деформационная кривая такой составной модели приведена на рис. 6.20.

Математически эта модель описывается следующим уравнением (при $P = \text{const}$):

$$\gamma = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{\eta_1} \tau + \frac{P}{E_2} (1 - e^{-\tau/\theta}). \quad (6.34)$$

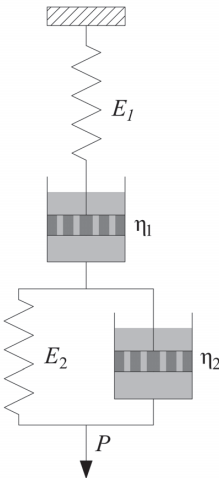


Рис. 6.19. Составная модель упругопластического тела

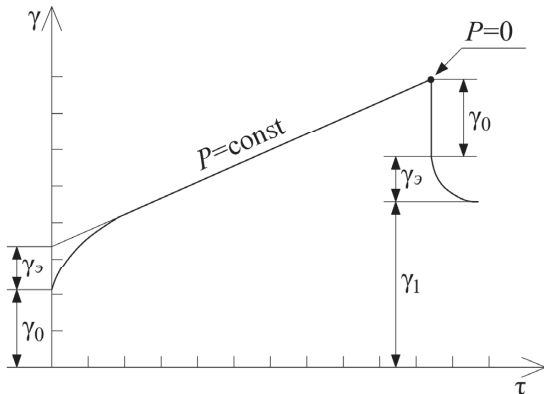


Рис. 6.20. Деформационная кривая модели, изображенной на рис. 6.19

Многие межфазные полимерные пленки имеют деформационную

кривую, аналогичную приведенной на рис. 6.20. На основании такой кривой можно рассчитать ряд параметров, характеризующих структурно-механические свойства пленки, а именно:

- 1) модуль упругости E_1 (см. уравнение (6.24));
- 2) модуль медленной эластической деформации E_2 (см. уравнение (6.32));
- 3) равновесный модуль эластичности:

$$E_s = P / (\gamma_0 + \gamma_s); \quad (6.35)$$

- 4) степень эластичности:

$$\alpha = \frac{\gamma_s}{\gamma_0 + \gamma_s} \cdot 100 = \frac{E_1}{E_1 + E_2} \cdot 100 [\%]. \quad (6.36)$$

Структурно-механические характеристики адсорбционных пленок можно определить методом плавающей магнитной пластинки с помощью прибора, схема которого приведена на рис. 6.21.

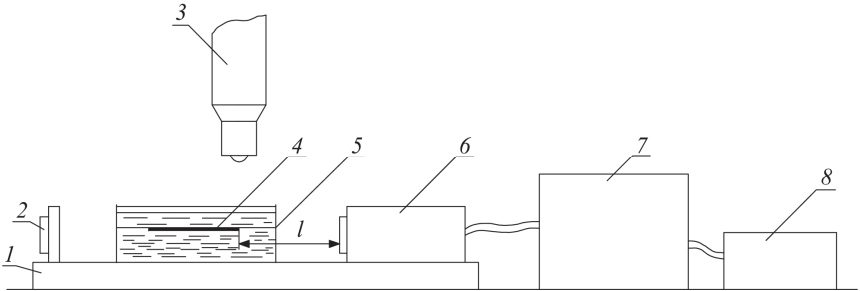


Рис. 6.21. Схема установки для определения реологических характеристик адсорбционных пленок: 1 – предметный столик микроскопа; 2 – вспомогательный магнит; 3 – микроскоп; 4 – ферромагнитная пластинка; 5 – измерительная кювета; 6 – основной электромагнит; 7 – источник постоянного тока; 8 – вольтметр.

На предметном столике 1 микроскопа помещаются вспомогательный магнит 2, рабочая кювета 5 и основной электромагнит 6. Ферромагнитная пластинка 4 помещается на границе раздела фаз в рабочей кювете 5, и ее положение регулируется с помощью вспомогательного магнита 2. На основной электромагнит подается напряжение от источника постоянного тока 7, измеряемое вольтметром 8. Смещение пластинки, вызываемое действием электромагнита 6, фиксируется по шкале измерительного микроскопа 3. Предварительно прибор калибруют с использованием торсионных весов, определяя зависимость между силой F , действующей на пластинку, и напряжением U ,

подаваемым на основной электромагнит.

Работу на установке выполняют в следующем порядке. В кювету 5 наливают раствор полимера (уровень раствора должен находиться на середине высоты магнита 6). Кювету устанавливают в держателе на предметном столике микроскопа и с помощью пластмассового пинцета на поверхность раствора аккуратно помещают пластинку 4. Вращая вспомогательный магнит, устанавливают пластинку таким образом, чтобы она располагалась параллельно боковым стенкам кюветы. Правильность установки пластинки на поверхности раствора контролируют путем наблюдения в окуляре микроскопа.

Передвигая электромагнит 6, устанавливают его на определенном расстоянии l между торцевой плоскостью его сердечника и ближайшей к ней стороной пластины (рекомендуется $l \approx 30$ мм). Затем сверху по стенке кюветы аккуратно вводят несколько миллилитров (3–5 мл) неполярного растворителя. Фиксируют время введения растворителя. Если при введении растворителя пластинка погрузится на дно кюветы, допускается извлечение ее намагниченным пинцетом и последующее опускание на границу «полярная жидкость – неполярная жидкость».

Снова проверяют правильность расположения пластинки и расстояния l . Поворотом лимба микроскопа совмещают вертикальную линию перекрестия шкалы окуляра с концом пластинки, ближайшим к электромагниту 6. Через определенное время после введения неполярной жидкости на электромагнит подают рабочее напряжение U и одновременно включают секундомер. Через определенные промежутки времени τ (~10 с) по шкале микроскопа измеряют смещение пластинки Δl до тех пор, пока оно не превысит 1 мм. Отключают питание электромагнита (время выключения отмечают по секундомеру) и снова через те же промежутки времени измеряют по шкале микроскопа изменение остаточной деформации.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения работы необходимы:

- Установка для измерения реологических характеристик межфазных пленок.
- Секундомер.
- Пинцеты (пластмассовый и стальной, намагниченный).
- Мерный цилиндр.
- Пипетка на 5 мл.
- Водный раствор полимера, например 1,5%-ный (мас.) раствор желатины.
- Неполярный растворитель, например октан.

Измеряют смещение магнитной пластинки на границе раздела «водный раствор полимера – неполярная жидкость» по методике, указанной выше. Вначале проводят измерения через 30 мин, а затем через 1 ч после введения в кювету неполярного растворителя (для вновь приготовленной системы). По полученным данным рассчитывают деформацию $\gamma = \Delta l / l$ (l – периметр пластинки). Результаты измерений записывают в таблицу (табл. 6.6).

Таблица 6.6. *Экспериментальные результаты определения деформации пленки полимера*

| Время после приложения и снятия внешнего поля τ , с | Смещение пластинки Δl , мм | Деформация γ |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| | | |

По данным таблицы строят деформационные кривые $\gamma = f(\tau)$. Считая, что при незначительных смещениях пластинки ($\Delta l \leq 1$ мм) действующее на нее со стороны электромагнита усилие практически постоянно, по калибровочному графику $F = f(U)$ определяют значение F , соответствующее рабочему напряжению. По значению F рассчитывают напряжение сдвига $P_{\text{пов}} = F/l$.

По графикам $\gamma = f(\tau)$ с помощью уравнений (6.24), (6.32), (6.35) и (6.36) рассчитывают параметры, характеризующие структурно-механические свойства пленки: модуль упругости E_1 , модуль эластической деформации E_2 , равновесный модуль эластичности E_3 и степень эластичности α . Результаты сводят в табл. 6.7 и анализируют их.

Таблица 6.7. *Результаты расчета структурно-механических свойств адсорбционной пленки*

| Время с момента контакта жидких фаз, мин | E_1 , Н/м | E_2 , Н/м | E_3 , Н/м | α , % |
|------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| | | | | |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие структуры могут формироваться в дисперсных системах и каковы причины их возникновения? Проиллюстрируйте это потенциальными кривыми взаимодействия частиц.
2. Какими основными структурно-механическими свойствами характеризуются дисперсные системы? Каким методом они выявляются?

3. Назовите простейшие идеальные реологические модели (элементы). Как зависят деформации этих моделей от приложенной нагрузки?
4. Какая реологическая модель иллюстрирует упруговязкие свойства систем? Что представляет собой время релаксации напряжения? Какова взаимосвязь (качественная) между временем релаксации и агрегатным состоянием тел?
5. Какая реологическая модель иллюстрирует эластичность (упругое последствие)? Как изменяется во времени деформация вязкоупругого тела?
6. Какая реологическая модель иллюстрирует пластические свойства дисперсных систем? Какими параметрами характеризуют прочность структур?
7. Какие межчастичные контакты могут возникать при образовании пространственных структур в дисперсных системах и какова их прочность?
8. Назовите два основных класса структур первого типа, образующихся в дисперсных системах (классификация Ребиндера). Чем они отличаются друг от друга?
9. Как классифицируют дисперсные системы по их реологическим свойствам? Приведите типичные кривые течения для них.
10. Какие жидкости называются ньютоновскими? Напишите уравнение Ньютона для течения жидкостей. Объясните физический смысл входящих в него параметров. Нарисуйте кривые течения и вязкости для ньютоновских систем.
11. Нарисуйте кривые течения и эффективной вязкости для структурированных систем. Покажите на графиках критическое напряжение сдвига P_K и максимальное напряжение сдвига P_M , а также вязкости, соответствующие неразрушенной и полностью разрушенной структурам.
12. Какие изменения происходят в системах с коагуляционной структурой при напряжениях $P < P_K$, $P_K < P < P_M$ и $P > P_M$? Объясните явление ползучести.
13. Что представляют собой явления тиксотропии и реопексии? Чем обусловлены эти явления и для каких структурированных систем они характерны? Приведите примеры таких структурированных дисперсных систем.
14. Какое уравнение выражает зависимость вязкости жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем от концентрации дисперсной фазы? При каких условиях оно применимо?
15. Что называют относительной, удельной и характеристической вязкостью?

16. Как зависит вязкость растворов полимеров от их молекулярной массы, формы макромолекул и термодинамического сродства к растворителю? Напишите уравнения Марка – Хаувинка и Хаггинса и объясните, при каких условиях они выполняются.

17. Объясните принцип действия капиллярного вискозиметра. Напишите уравнение Пуазейля для объемной скорости движения жидкости в капилляре. Как калибруются капиллярные вискозиметры?

18. Объясните принцип действия ротационных вискозиметров. Для каких систем используются приборы этого типа?

19. Как осуществляется переход от коагуляционно-тиксотропных структур к конденсационным (кристаллизационным)? Воздействием каких факторов можно вызвать эти переходы?

20. Каким образом размеры частиц и взаимодействие между ними влияют на структурно-механические свойства дисперсных систем?

21. В чем заключается эффект Ребиндера? Какие вещества используются в качестве понизителей твердости материалов? Приведите примеры использования этого эффекта.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. В дисперсной системе, представляющей собой упруговязкое тело Максвелла (см. рис. 6.14), под действием механического напряжения мгновенно развивается упругая относительная деформация γ , равная 3,2. Рассчитайте начальное напряжение в системе, время релаксации напряжения и промежуток времени, в течение которого оно уменьшится в 150 раз. Модуль упругости E и ньютоновская вязкость системы η составляют соответственно 350 Н/м² и 35 Па·с.

Решение. Для расчета начального напряжения воспользуемся законом Гука (6.2):

$$P_0 = E\gamma = 350 \cdot 3,2 = 1120 \text{ Па.}$$

Спад механического напряжения в рассматриваемой системе описывается уравнением (6.28):

$$P = P_0 \exp(-\tau / \lambda),$$

где $\lambda = \eta / E$ – время релаксации напряжения.

Сначала рассчитываем время релаксации напряжения:

$$\lambda = \eta / E = 35 / 350 = 0,1 \text{ с.}$$

Далее выразим из уравнения (6.28) значение τ и рассчитаем его:

$$\tau = \lambda \ln(P_0 / P) = 0,1 \cdot \ln 150 = 0,5 \text{ с.}$$

2. Максимальная деформация, достигаемая под действием механического напряжения в дисперсной системе, представляющей собой

вязкоупругое тело Кельвина – Фойгта (см. рис. 6.17), составляет величину, равную $\gamma_0 = 2,2$. Рассчитайте напряжение, обеспечивающее указанную величину деформации, время релаксации деформации и промежуток времени, в течение которого оно уменьшится в 350 раз после снятия напряжения. Модуль эластической деформации E и ньютоновская вязкость системы η составляют соответственно 750 Н/м^2 и $110 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Решение. Для расчета напряжения используем закон Гука (6.2):

$$P = E\gamma_0 = 750 \cdot 2,2 = 1650 \text{ Па.}$$

Релаксация деформации (снижение во времени) описывается уравнением (6.33):

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-\tau/\theta),$$

где γ_0 – начальная деформация тела в момент снятия нагрузки;
 $\theta = \eta / E$ – время релаксации деформации.

Сначала находим время релаксации деформации:

$$\theta = \eta / E = 110 / 750 = 0,147 \text{ с.}$$

Затем, используя уравнение (6.33), рассчитываем время, в течение которого деформация уменьшается в 350 раз:

$$\tau = \theta \ln(\gamma_0/\gamma) = 0,147 \cdot \ln 350 = 0,86 \text{ с.}$$

3. По нижеприведенным данным постройте график зависимости деформации тела γ от времени τ при действии на него постоянного напряжения сдвига P , а также после его снятия ($P = 0$). Определите, какая составная реологическая модель соответствует этим зависимостям, и рассчитайте значения вязкости тела и время релаксации деформации. Величина модуля упругости составляет $6 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

| P = 350 Па | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| $\tau, \text{ с}$ | 15 | 30 | 60 | 120 | 240 | 480 | 960 | 1200 |
| $\gamma \cdot 10^3$ | 0,34 | 0,66 | 1,24 | 2,22 | 3,6 | 4,98 | 5,71 | 5,79 |

| P = 0 | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $\tau, \text{ с}$ | 1200 | 1230 | 1260 | 1320 | 1440 | 1680 | 2160 | 2400 |
| $\gamma \cdot 10^3$ | 5,79 | 5,13 | 4,55 | 3,58 | 2,22 | 0,85 | 0,12 | 0,048 |

Решение. По данным, приведенным в таблице, строим график в координатах $\gamma = f(\tau)$ (рис. 6.22).

Из сопоставления рис. 6.22 с описанием реологических моделей, приведенным в работе 30, следует, что кривые на рис. 6.22 соответ-

ствуют модели Кельвина – Фойгта (см. рис. 6.17 и 6.18). Следовательно, ниспадающая ветвь кривой на рис. 6.22, соответствующая релаксации деформации при $P = 0$, может быть описана уравнением (6.33), которое в логарифмической форме принимает следующий вид:

$$\ln \gamma = \ln \gamma_0 - \tau/\theta. \quad (6.37)$$

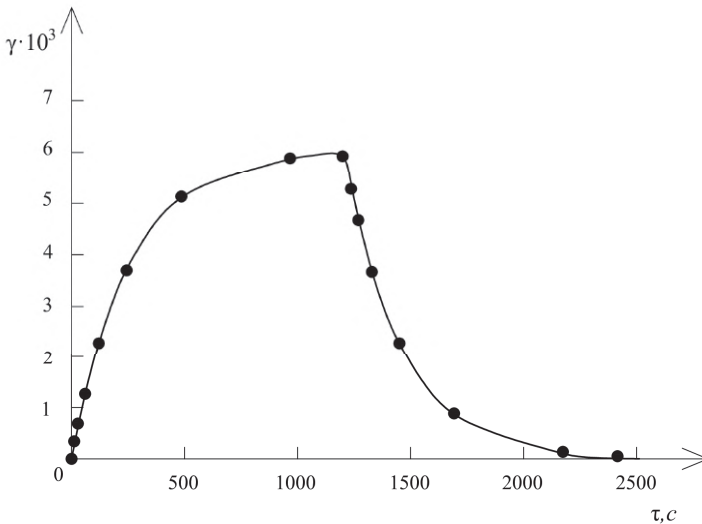


Рис. 6.22. Зависимость величины деформации модели от времени действия напряжения и после снятия напряжения

Для построения графика в координатах $\ln \gamma = f(\tau)$ рассчитаем значения $\ln(\gamma)$:

| τ, c | 1200 | 1230 | 1260 | 1320 | 1440 | 1680 | 2160 | 2400 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\ln \gamma$ | -5,15 | -5,27 | -5,39 | -5,63 | -6,11 | -7,07 | -9,03 | -9,94 |

Строим график (рис. 6.23) и из него находим котангенс угла наклона полученной прямой, который равен времени релаксации деформации, как это следует из уравнения (6.37):

$$\theta = \text{ctg} \alpha = 250 \text{ c.}$$

Далее рассчитываем вязкость модели Ньютона, которая входит в состав рассматриваемой составной модели:

$$\eta = \theta E = 250 \cdot 6 \cdot 10^4 = 15 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{с.}$$

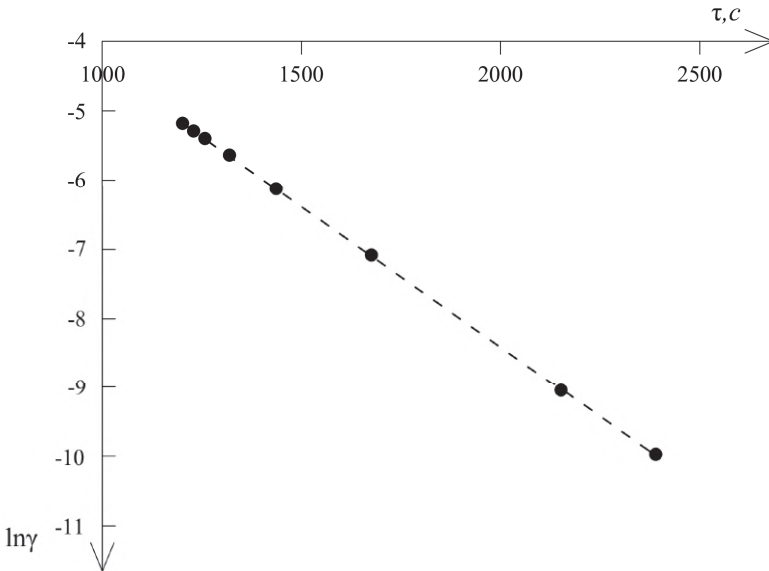


Рис. 6.23. Релаксация деформации в координатах уравнения (6.37)

4. Реологические свойства 20%-ной суспензии бентонитовой глины в исследуемом интервале нагрузок описываются реологической моделью, состоящей из последовательно соединенных моделей Максвелла и Кельвина – Фойгта со следующими параметрами: модуль упругости элемента Гука $E_1 = 1,5 \cdot 10^3$ Па, вязкость элемента Ньютона в модели Максвелла $\eta_1 = 1,54 \cdot 10^5$ Па·с; модуль эластичности $E_2 = 1,3 \cdot 10^3$ Па; вязкость элемента Ньютона в модели Кельвина – Фойгта $\eta_2 = 1,20 \cdot 10^5$ Па·с. Рассчитайте деформацию, развивающуюся в системе за 100 с при напряжении сдвига $P = 10$ Па.

Решение. Полная деформация рассматриваемой системы складывается из деформаций элементов Гука и Ньютона модели Максвелла и деформации модели Кельвина – Фойгта [см. уравнение (6.34)]:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{P}{E_1} + \frac{P}{\eta_1} \tau + \frac{P}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2} \tau} \right) = \\ &= \frac{10}{1,5 \cdot 10^3} + \frac{10 \cdot 100}{1,54 \cdot 10^5} + \frac{10}{1,3 \cdot 10^3} \left(1 - e^{\frac{-1,3 \cdot 10^3}{1,20 \cdot 10^5} \cdot 100} \right) = 18,25 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

5. По нижеприведенным данным постройте график зависимости деформации γ дисперсной системы от времени τ при действии на нее постоянного напряжения сдвига $P = 550$ Па, а также после его снятия ($P = 0$). Определите, какая составная реологическая модель соответствует этим зависимостям, приведите ее схему и рассчитайте реологические параметры системы (значения модулей упругости, вязкостей, равновесного модуля эластичности, степени эластичности и времени релаксации деформации).

| P = 550 Па | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\tau, \text{с}$ | 0,01 | 30 | 60 | 120 | 240 | 480 | 960 | 1200 |
| $\gamma \cdot 10^3$ | 1,10 | 1,28 | 1,44 | 1,71 | 2,09 | 2,54 | 3,07 | 3,30 |
| P = 0 | | | | | | | | |
| $\tau, \text{с}$ | 1200 | 1230 | 1260 | 1320 | 1440 | 1680 | 2160 | 2400 |
| $\gamma \cdot 10^3$ | 2,20 | 2,04 | 1,91 | 1,70 | 1,43 | 1,20 | 1,11 | 1,10 |

Решение. По приведенным данным строим график в координатах $\gamma = f(\tau)$ (рис. 6.24).

Из сопоставления рис. 6.24 с описанием реологических моделей, приведенным в работе 30, следует, что кривые на рис. 6.24 соответствуют составной модели упругопластического тела (см. рис. 6.19 и 6.20), деформация которой во времени описывается уравнением (6.34).

Исходя из имеющихся данных, рассчитываем следующие реологические характеристики рассматриваемой дисперсной системы (используя обозначения, приведенные на рис. 6.20).

Модуль упругости E_1 по уравнению (6.32):

$$E_1 = P / \gamma_0 = \frac{550}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Модуль медленной эластической деформации E_2 по уравнению (6.32):

$$E_2 = P / \gamma_s = \frac{550}{(2,2 - 1,1) \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Равновесный модуль эластичности E_s по уравнению (6.35):

$$E_s = P / (\gamma_0 + \gamma_s) = \frac{550}{(1,1 + 1,1) \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Степень эластичности α (в процентах) по уравнению (6.36):

$$\alpha = \frac{\gamma_{\varepsilon}}{\gamma_0 + \gamma_{\varepsilon}} \cdot 100\% = \frac{1,1}{1,1 + 1,1} \cdot 100\% = 50\%.$$

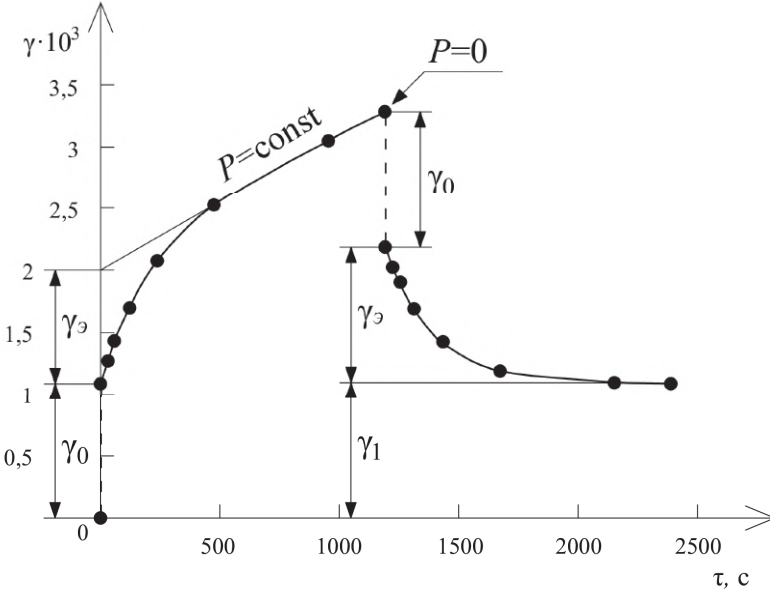


Рис. 6.24. Зависимость величины деформации модели от времени действия напряжения и после снятия напряжения

Вязкость η_1 , используя уравнение Ньютона в интегральной форме:

$$\eta_1 = \frac{P\tau}{\gamma_1} = \frac{550 \cdot 1200}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^8 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Для определения времени релаксации деформации необходимо воспользоваться участком кривой, который соответствует падению эластической деформации γ_{ε} (см. рис. 6.20 и 6.24). Этот участок описывается уравнением (6.33), которое следует использовать в логарифмической форме (6.37).

Как и в примере 3, сначала рассчитываем значения $\ln \gamma_{\varepsilon}$ как функцию времени. При этом для определения значений γ_{ε} из величин деформации, которые наблюдаются после снятия напряжения ($P = 0$), вычитаем величину необратимой деформации γ_1 (см. рис. 6.20). В рассматриваемом примере эта величина составляет $1,1 \cdot 10^{-3}$.

| $\tau, \text{с}$ | 1200 | 1230 | 1260 | 1320 | 1440 | 1680 | 2160 | 2400 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|
| $\gamma \cdot 10^3$ | 1,10 | 0,94 | 0,81 | 0,60 | 0,33 | 0,10 | 0,01 | 0 |
| $\ln \gamma$ | -6,81 | -6,97 | -7,12 | -7,42 | -8,02 | -9,21 | -11,51 | - |

Далее строим график в координатах $\ln \gamma = f(\tau)$:

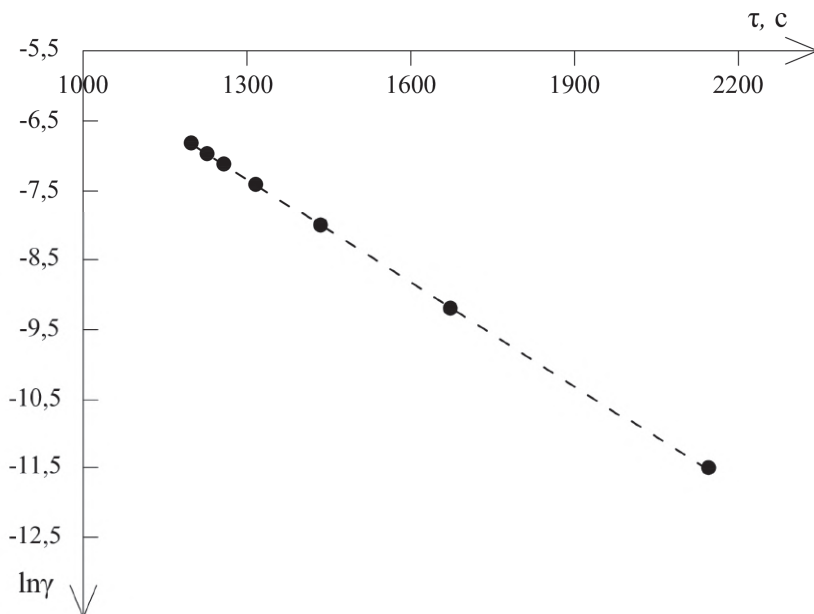


Рис. 6.25. К определению времени релаксации деформации

По величине котангенса угла наклона прямой на рис. 6.25 находим время релаксации деформации:

$$\theta = \operatorname{ctg} \alpha = 204,08 \text{ с},$$

что позволяет рассчитать вязкость элемента Ньютона η_2 , который находится в составе модели Кельвина – Фойгта:

$$\eta_2 = \theta E = 204,08 \cdot 5 \cdot 10^5 = 1,02 \cdot 10^8 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

6. Рассчитайте толщину поверхностных слоев частиц гидрозоля Al_2O_3 , если реологическими измерениями установлено, что при концентрации 12% (мас.) золь является ньютоновской жидкостью с вязкостью 1,18 мПа·с. Радиус частиц золя равен 10 нм. Плотность частиц дисперсной фазы 4 г/см³, дисперсионной среды 1 г/см³. Вязкость дисперсионной среды 1 мПа·с. Коэффициент формы частиц равен 2,5.

Решение. Концентрационная зависимость вязкости данного золя может быть выражена уравнением Эйнштейна (6.5):

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi_{эф}),$$

где $\varphi_{эф}$ – объемная доля дисперсной фазы с учетом поверхностных слоев.

Объемную долю частиц с учетом поверхностных слоев рассчитываем, используя уравнение Эйнштейна:

$$\varphi_{эф} = \frac{\eta - \eta_0}{\alpha \eta_0} = \frac{1,18 \cdot 10^{-3} - 1,00 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 0,072.$$

Объемная доля дисперсной фазы без учета поверхностных слоев частиц равна

$$\varphi = \frac{c_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \rho}{c_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \rho + c_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_0} = \frac{12 / 4}{12 / 4 + 88 / 1} = 0,033.$$

Если n – число частиц в единице объема, то

$$\frac{\varphi_{эф}}{\varphi} = \frac{n \cdot (4/3)\pi(r + \delta)^3}{n \cdot (4/3)\pi r^3} = \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3,$$

откуда толщина поверхностных слоев

$$\delta = r \left[\left(\frac{\varphi_{эф}}{\varphi} \right)^{1/3} - 1 \right] = 10 \cdot 10^{-9} \left[\left(\frac{0,072}{0,033} \right)^{1/3} - 1 \right] = 2,97 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,97 \text{ нм}.$$

7. Методом капиллярной вискозиметрии при температуре 20⁰C получены следующие данные для растворов полиизопрена в толуоле:

| Концентрация раствора c , кг/м ³ | 0 | 1,295 | 1,943 | 2,591 | 3,238 | 3,886 |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Время истечения τ , с | 171,5 | 212,0 | 233,9 | 257,3 | 282,5 | 308,2 |

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов полиизопрена. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$, вискозиметрическую константу Хаггинса k' и молярную массу M полимера, если константа K в уравнении Марка – Хаувинка равна $5,16 \cdot 10^{-3}$ (концентрация раствора выражена в кг/м³), а константа $a = 0,67$.

Решение. Относительная вязкость раствора определяется как отношение вязкости раствора η к вязкости чистого растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0.$$

Удельная вязкость раствора представляет собой приращение вязкости за счет растворенного вещества, отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{вд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Используя уравнение Пуазейля (6.9), можем записать:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\rho\tau}{\rho_0\tau_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0} \quad \text{и} \quad \eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1,$$

где ρ и ρ_0 – плотность раствора и растворителя соответственно; τ и τ_0 – время истечения раствора и растворителя.

Приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}}$ – отношение удельной вязкости к концентрации раствора c :

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{вд}} / c.$$

Ниже приведены значения $\eta_{\text{отн}}$, $\eta_{\text{вд}}$ и $\eta_{\text{вд}}/c$, рассчитанные для растворов полиизопрена:

| Концентрация раствора c , кг/м ³ | 1,295 | 1,943 | 2,591 | 3,238 | 3,886 |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\eta_{\text{отн}}$ | 1,236 | 1,364 | 1,500 | 1,647 | 1,797 |
| $\eta_{\text{вд}}$ | 0,236 | 0,364 | 0,500 | 0,647 | 0,797 |
| $\eta_{\text{вд}}/c$, м ³ /кг | 0,182 | 0,187 | 0,193 | 0,200 | 0,205 |

Характеристическая вязкость $[\eta]$ определяется отрезком, отсекаемым прямой на оси ординат на графике зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{вд}}/c$ от концентрации раствора c [см. уравнение (4.8)]. Построив график $\eta_{\text{вд}}/c = f(c)$ (рис. 6.26), находим, что для данной системы $[\eta] = 0,17$ м³/кг.

Вискозиметрическую константу Хаггинса k' находим по тангенсу угла наклона прямой:

$$\text{tg}\alpha = k'[\eta]^2 = 0,0091;$$

$$k' = \frac{0,0091}{(0,17)^2} = 0,315.$$

Для вычисления M воспользуемся уравнением Марка – Хаувинка (4.10) в логарифмической форме:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{a} = \frac{\lg 0,17 - \lg(5,16 \cdot 10^{-3})}{0,67} = 2,265.$$

Следовательно, $M = 10^{2,265} = 184$ кг/моль.

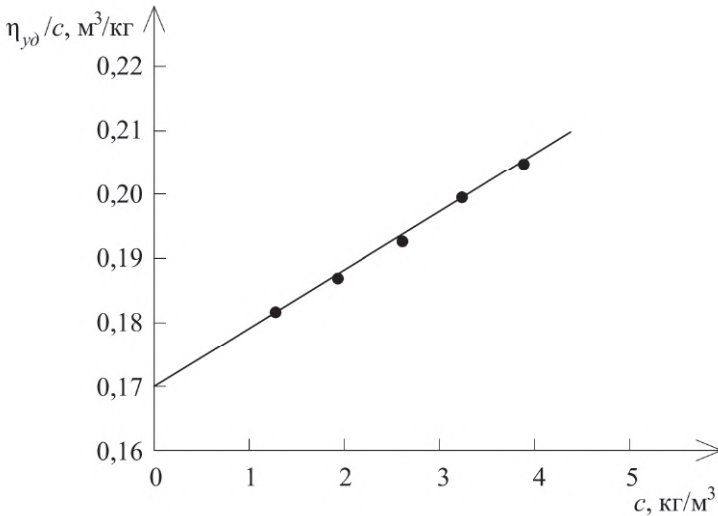


Рис. 6.26. К определению характеристической вязкости

ЗАДАЧИ

Численные значения параметров, необходимые для решения задач, но отсутствующие в их описаниях, можно найти в таблицах приложения, приведенных в конце пособия (или в иных справочниках)

1. В дисперсной системе, представляющей собой упруговязкое тело Максвелла (см. рис. 6.14), под действием механического напряжения мгновенно развивается упругая относительная деформация, равная γ (см. нижеприведенную таблицу). Рассчитайте начальное напряжение в системе, время релаксации напряжения и промежуток времени, в течение которого оно уменьшится в n раз. Модуль упругости E и ньютоновская вязкость системы η даны в таблице.

| Варианты | γ | n | E , Па | η , Па·с |
|----------|----------|-----|----------|---------------|
| 1 | 4,0 | 100 | 500 | 50 |
| 2 | 3,5 | 200 | 400 | 100 |
| 3 | 3,0 | 300 | 300 | 150 |
| 4 | 2,5 | 400 | 200 | 200 |
| 5 | 2,0 | 500 | 100 | 250 |
| 6 | 4,0 | 100 | 500 | 60 |
| 7 | 3,5 | 150 | 500 | 70 |

| | | | | |
|----|-----|-----|------|-----|
| 8 | 3,0 | 200 | 500 | 80 |
| 9 | 2,5 | 250 | 500 | 90 |
| 10 | 2,0 | 300 | 500 | 100 |
| 11 | 4,0 | 100 | 600 | 50 |
| 12 | 3,5 | 100 | 700 | 40 |
| 13 | 3,0 | 100 | 800 | 30 |
| 14 | 2,5 | 100 | 900 | 20 |
| 15 | 2,0 | 100 | 1000 | 60 |

2. Максимальная деформация, достигаемая под действием механического напряжения в дисперсной системе, представляющей собой вязкоупругое тело Кельвина – Фойгта (см. рис. 6.17), равна γ . Рассчитайте напряжение, обеспечивающее указанную величину деформации, время релаксации деформации и промежуток времени, в течение которого оно уменьшится в n раз после снятия напряжения. Модуль эластической деформации и ньютоновская вязкость системы составляют соответственно E и η . Для решения задачи используйте числовые данные, приведенные в таблице к задаче 1.

3. По нижеприведенным данным постройте график зависимости деформации тела γ от времени τ при действии на него постоянного напряжения сдвига P , а также после его снятия ($P = 0$). Определите, какая составная реологическая модель соответствует этим зависимостям, и рассчитайте значения модуля упругости E и вязкости η тела.

| Варианты | | | | | | | |
|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|
| 1 (свинец) | | 2 (алюминий) | | 3 (олово) | | 4 (лед) | |
| $P = 1,3 \cdot 10^7, \text{ Па}$ | | $P = 7,0 \cdot 10^7, \text{ Па}$ | | $P = 1,5 \cdot 10^7, \text{ Па}$ | | $P = 3,0 \cdot 10^5, \text{ Па}$ | |
| $\tau, \text{ с}$ | $\gamma \cdot 10^3$ | $\tau, \text{ с}$ | $\gamma \cdot 10^3$ | $\tau, \text{ с}$ | $\gamma \cdot 10^3$ | $\tau, \text{ с}$ | $\gamma \cdot 10^4$ |
| 0,01 | 1,85 | 0,01 | 2,59 | 0,01 | 0,88 | 0,01 | 1,00 |
| 10 | 2,12 | 40 | 2,97 | 10 | 0,94 | 2 | 1,55 |
| 20 | 2,40 | 60 | 3,15 | 20 | 1,01 | 5 | 2,36 |
| 30 | 2,68 | 100 | 3,53 | 40 | 1,13 | 10 | 3,73 |
| 50 | 3,23 | 150 | 3,99 | 60 | 1,26 | 20 | 6,46 |
| 70 | 3,78 | 200 | 4,46 | 100 | 1,51 | 30 | 9,19 |
| $P = 0$ | | $P = 0$ | | $P = 0$ | | $P = 0$ | |
| 70 | 1,93 | 200 | 1,87 | 100 | 0,63 | 30 | 8,19 |
| 100 | 1,93 | 250 | 1,87 | 130 | 0,63 | 40 | 8,18 |
| 130 | 1,93 | 300 | 1,87 | 150 | 0,62 | 50 | 8,17 |

4. По нижеприведенным данным постройте график зависимости деформации тела γ от времени τ при действии на него постоянного напряжения сдвига P , а также после его снятия ($P = 0$). Определите, какая составная реологическая модель соответствует этим зависимостям,

и рассчитайте значения вязкости тела и время релаксации деформации, используя значения модуля упругости E , указанные в таблице.

| Варианты | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P , Па | 500 | 800 | 1000 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 |
| $E \cdot 10^{-4}$, Па | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 6,0 | 7,0 |
| τ , с | $\gamma \cdot 10^3$ | | | | | | | |
| 15 | 0,49 | 0,78 | 0,97 | 1,25 | 1,26 | 1,35 | 1,67 | 1,77 |
| 30 | 0,94 | 1,51 | 1,88 | 2,41 | 2,44 | 2,61 | 3,23 | 3,41 |
| 60 | 1,78 | 2,84 | 3,56 | 4,53 | 4,58 | 4,88 | 6,05 | 6,31 |
| 120 | 3,18 | 5,08 | 6,35 | 8,04 | 8,11 | 8,58 | 10,63 | 10,88 |
| 240 | 5,14 | 8,23 | 10,28 | 12,85 | 12,93 | 13,47 | 16,74 | 16,58 |
| 480 | 7,11 | 11,38 | 14,22 | 17,44 | 17,50 | 17,87 | 22,27 | 21,13 |
| 960 | 8,15 | 13,05 | 16,31 | 19,67 | 19,69 | 19,77 | 24,70 | 22,73 |
| 1200 | 8,26 | 13,22 | 16,53 | 19,88 | 19,89 | 19,93 | 24,91 | 22,82 |
| $P = 0$ | | | | | | | | |
| 1200 | 8,26 | 13,22 | 16,53 | 19,88 | 19,89 | 19,93 | 24,90 | 22,81 |
| 1230 | 7,33 | 11,73 | 14,66 | 17,48 | 17,46 | 17,32 | 16,82 | 19,42 |
| 1260 | 6,50 | 10,40 | 1,30 | 15,37 | 15,34 | 15,06 | 18,88 | 16,52 |
| 1320 | 5,11 | 8,18 | 10,23 | 11,89 | 11,82 | 11,38 | 14,31 | 11,96 |
| 1440 | 3,16 | 5,06 | 6,33 | 7,11 | 7,03 | 6,50 | 8,25 | 6,27 |
| 1680 | 1,21 | 1,94 | 2,42 | 2,54 | 2,48 | 2,12 | 2,72 | 1,72 |
| 2160 | 0,18 | 0,28 | 0,36 | 0,32 | 0,31 | 0,23 | 0,30 | 0,13 |
| 2400 | 0,07 | 0,11 | 0,14 | 0,12 | 0,11 | 0,07 | 0,098 | 0,036 |

5. По нижеприведенным данным постройте график зависимости деформации дисперсной системы переменного состава от времени τ при действии на нее постоянного напряжения сдвига P , а также после его снятия ($P = 0$). Определите, какая составная реологическая модель соответствует этим зависимостям, приведите ее схему и рассчитайте реологические параметры системы (значения модулей упругости, вязкостей, равновесного модуля эластичности, степени эластичности и времени релаксации деформации).

| Варианты | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| P , Па | 500 | 800 | 1000 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 |
| τ , с | Деформация, $\gamma \cdot 10^3$ | | | | | | | |
| 0,01 | 0,91 | 1,45 | 2,00 | 2,18 | 2,17 | 2,15 | 3,33 | 2,29 |
| 30 | 1,02 | 1,65 | 2,23 | 2,47 | 2,47 | 2,48 | 3,72 | 2,70 |
| 60 | 1,13 | 1,82 | 2,44 | 2,74 | 2,74 | 2,76 | 4,07 | 3,05 |
| 120 | 1,31 | 2,12 | 2,81 | 3,19 | 3,20 | 3,25 | 4,65 | 3,65 |
| 240 | 1,59 | 2,60 | 3,37 | 3,88 | 3,91 | 3,98 | 5,52 | 4,49 |
| 480 | 1,96 | 3,23 | 4,11 | 4,75 | 4,81 | 4,90 | 6,59 | 5,50 |
| 960 | 2,41 | 4,04 | 5,00 | 5,79 | 5,92 | 6,05 | 7,86 | 6,75 |
| 1200 | 2,59 | 4,38 | 5,37 | 6,23 | 6,38 | 6,55 | 8,39 | 7,31 |

 $P = 0$

| | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1200 | 1,68 | 2,92 | 3,37 | 4,04 | 4,22 | 4,39 | 5,06 | 5,02 |
| 1230 | 1,59 | 2,77 | 3,18 | 3,81 | 3,98 | 4,13 | 4,74 | 4,68 |
| 1260 | 1,51 | 2,64 | 3,01 | 3,59 | 3,76 | 3,91 | 4,46 | 4,39 |
| 1320 | 1,37 | 2,42 | 2,74 | 3,25 | 3,41 | 3,54 | 4,00 | 3,94 |
| 1440 | 1,17 | 2,11 | 2,35 | 2,77 | 2,93 | 3,05 | 3,40 | 3,37 |
| 1680 | 0,98 | 1,79 | 1,96 | 2,31 | 2,48 | 2,61 | 2,84 | 2,92 |
| 2160 | 0,87 | 1,63 | 1,75 | 2,09 | 2,26 | 2,42 | 2,60 | 2,76 |
| 2400 | 0,86 | 1,62 | 1,73 | 2,07 | 2,24 | 2,41 | 2,58 | 2,75 |

Продолжение предыдущей таблицы

| Варианты | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| P , Па | 1700 | 1800 | 450 | 400 | 1100 | 1150 | 550 |
| τ , с | Деформация, $\gamma \cdot 10^3$ | | | | | | |
| 0,01 | 2,13 | 2,00 | 0,90 | 0,73 | 1,83 | 1,64 | 0,92 |
| 30 | 2,42 | 2,23 | 1,02 | 0,83 | 2,10 | 1,84 | 1,09 |
| 60 | 2,69 | 2,45 | 1,13 | 0,92 | 2,34 | 2,03 | 1,24 |
| 120 | 3,16 | 2,83 | 1,32 | 1,08 | 2,78 | 2,36 | 1,46 |
| 240 | 3,89 | 3,47 | 1,60 | 1,33 | 3,48 | 2,88 | 1,74 |

| | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 480 | 4,85 | 4,40 | 1,96 | 1,68 | 4,47 | 3,59 | 2,07 |
| 960 | 6,02 | 5,65 | 2,43 | 2,15 | 5,70 | 4,46 | 2,56 |
| 1200 | 6,50 | 6,17 | 2,63 | 2,35 | 6,19 | 4,79 | 2,80 |

$$P = 0$$

| | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1200 | 4,37 | 4,17 | 1,73 | 1,62 | 4,36 | 3,15 | 1,89 |
| 1230 | 4,14 | 4,00 | 1,63 | 1,55 | 4,15 | 2,99 | 1,74 |
| 1260 | 3,92 | 3,85 | 1,55 | 1,48 | 3,97 | 2,84 | 1,63 |
| 1320 | 3,57 | 3,58 | 1,41 | 1,37 | 3,65 | 2,60 | 1,46 |
| 1440 | 3,07 | 3,19 | 1,23 | 1,21 | 3,17 | 2,23 | 1,30 |
| 1680 | 2,58 | 2,76 | 1,06 | 1,06 | 2,64 | 1,83 | 1,22 |
| 2160 | 2,31 | 2,47 | 0,99 | 0,97 | 2,29 | 1,59 | 1,20 |
| 2400 | 2,28 | 2,43 | 0,98 | 0,96 | 2,24 | 1,56 | 1,20 |

6. Используя уравнение Эйнштейна, рассчитайте вязкость золя, плотность и вязкость дисперсионной среды которого составляют 1 г/см^3 и $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ соответственно. Частицы золя имеют сферическую форму.

| Варианты | Состав частиц | Плотность частиц, г/см^3 | Концентрация дисперсной фазы | |
|----------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|
| | | | % мас. | % об. |
| 1 | AgCl | 5,6 | 4 | 4 |
| 2 | | | 6 | 6 |
| 3 | | | 8 | 8 |
| 4 | Al ₂ O ₃ | 4,0 | 4 | 4 |
| 5 | | | 6 | 6 |
| 6 | | | 8 | 8 |
| 7 | TiO ₂ | 4,2 | 4 | 4 |
| 8 | | | 6 | 6 |
| 9 | | | 8 | 8 |
| 10 | | | 10 | 10 |
| 11 | ZrO ₂ | 6,0 | 4 | 4 |
| 12 | | | 6 | 6 |
| 13 | | | 8 | 8 |
| 14 | | | 10 | 10 |

7. Определите коэффициент формы частиц сшитого полистирола, используя уравнение Эйнштейна. Данные о вязкости дисперсий полистирола в бензиловом спирте приведены в нижеследующей таблице:

| | | | | |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация дисперсной фазы, об. доля | 0,013 | 0,030 | 0,059 | 0,075 |
| Относительная вязкость | 1,036 | 1,086 | 1,178 | 1,233 |

8. Рассчитайте толщину поверхностных слоев частиц гидрозоля, если известны диаметр частиц d , их плотность ρ , массовая концентрация c , а также вязкость золя η (см. таблицу). Частицы имеют сферическую форму, плотность и вязкость дисперсионной среды составляют соответственно $1,0 \text{ г/см}^3$ и $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

| Варианты | Состав частиц | ρ , г/см ³ | d , нм | c , % мас. | η , мПа · с |
|----------|------------------|----------------------------|----------|--------------|------------------|
| 1 | SiO ₂ | 2,2 | 15 | 12 | 1,346 |
| 2 | | | 25 | 15 | 1,427 |
| 3 | | | 30 | 16 | 1,472 |
| 4 | AgI | 5,7 | 10 | 12 | 1,239 |
| 5 | | | 15 | 15 | 1,236 |
| 6 | | | 20 | 20 | 1,288 |

9. Рассчитайте толщину поверхностных слоев частиц гидрозоля, если известны удельная поверхность частиц $s_{уд}$, их плотность ρ , массовая концентрация c , а также вязкость золя η (см. таблицу). Частицы имеют сферическую форму, плотность и вязкость дисперсионной среды составляют соответственно $1,0 \text{ г/см}^3$ и $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

| Варианты | Состав частиц | ρ , г/см ³ | $s_{уд}$, м ² /г | c , % мас. | η , мПа · с |
|----------|---------------------|----------------------------|------------------------------|--------------|------------------|
| 1 | Al(OH) ₃ | 2,4 | 166,7 | 15 | 1,793 |
| 2 | | | 100,0 | 20 | 1,765 |
| 3 | | | 83,3 | 22 | 1,721 |
| 4 | Ag | 10,5 | 57,1 | 15 | 1,330 |
| 5 | | | 38,1 | 20 | 1,339 |
| 6 | | | 28,6 | 25 | 1,378 |

10. Для растворов этилцеллюлозы в анилине методом капиллярной вискозиметрии получены следующие данные:

| | | | | | | |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация раствора, кг/м ³ | 0 | 1,0 | 1,75 | 2,5 | 3,25 | 4,0 |
| Время истечения, с | 142,3 | 176,4 | 217,0 | 266,9 | 334,4 | 403,9 |

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов этилцеллюлозы. Постройте график в координатах $\eta_{уд} / c = f(c)$, определите характеристическую вязкость, вискозиметрическую константу Хаггинса и молярную массу полимера. Константы

уравнения Марка – Хаувинка для этой системы соответственно равны $K = 9,97 \cdot 10^{-3}$, $a = 0,72$.

11. При измерении вязкости растворов полиметилметакрилата в бензоле с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

| | | | | | | | |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация раствора, кг/м ³ | 0 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 |
| Время истечения, с | 190,5 | 268,3 | 285,6 | 303,8 | 322,6 | 341,9 | 362,8 |

Рассчитайте приведенную вязкость растворов, постройте график в координатах $\eta_{\text{вд}} / c = f(c)$ и определите по нему значение характеристической вязкости $[\eta]$ и вискозиметрической константы Хаггинса k' . Рассчитайте молярную массу полимера, если константа K в уравнении Марка – Хаувинка равна $9,60 \cdot 10^{-3}$, а константа $a = 0,77$.

12. При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

| | | | | | | |
|-----------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация раствора, г/л | 0 | 1,70 | 2,12 | 2,52 | 2,95 | 3,40 |
| Время истечения раствора, с | 97,6 | 115,1 | 120,2 | 124,5 | 129,9 | 134,9 |

Рассчитайте значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов полимеров и постройте график зависимости $\eta_{\text{вд}} / c = f(c)$. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$ и вискозиметрическую константу Хаггинса k' .

13. Для растворов поливинилацетата в ацетоне методом капиллярной вискозиметрии получены следующие данные:

| | | | | | | |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация раствора, кг/м ³ | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 |
| Вязкость раствора, мПа·с | 0,325 | 0,370 | 0,420 | 0,475 | 0,598 | 0,852 |

Постройте график зависимости $\eta_{\text{вд}} / c = f(c)$ и определите по нему характеристическую вязкость $[\eta]$ и вискозиметрическую константу Хаггинса k' . Рассчитайте значение молярной массы полимера, если константа K в уравнении Марка – Хаувинка равна $4,61 \cdot 10^{-3}$, а константа $a = 0,68$.

14. Определите молярную массу этилцеллюлозы по следующим данным вискозиметрических измерений ее растворов в толуоле:

| Концентрация раствора, кг/м ³ | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Вязкость раствора, мПа·с | 0,584 | 0,672 | 0,774 | 1,023 | 1,337 | 1,705 |

При расчете примите, что для данного раствора константа K в уравнении Марка – Хаувинка равна $1,21 \cdot 10^{-2}$, а константа $a = 0,67$.

15. Определите молярную массу поливинилацетата как среднюю величину, используя экспериментальные данные, полученные для его растворов в хлороформе, бензоле и ацетоне:

| Концентрация раствора, кг/м ³ | Вязкость раствора поливинилацетата, мПа·с | | |
|------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------|-----------|
| | в хлороформе | в бензоле | в ацетоне |
| 0 | 0,570 | 0,649 | 0,325 |
| 1 | 0,745 | 0,804 | 0,397 |
| 2 | 0,960 | 0,988 | 0,484 |
| 3 | 1,204 | 1,190 | 0,578 |
| 5 | 1,813 | 1,674 | 0,804 |
| 7 | 2,585 | 2,262 | 1,069 |

При расчете примите, что константа K в уравнении Марка – Хаувинка для поливинилацетата в хлороформе составляет $8,77 \cdot 10^{-3}$, в бензоле $7,18 \cdot 10^{-3}$, в ацетоне $6,92 \cdot 10^{-3}$, а константа a соответственно равна 0,71; 0,70 и 0,70.

16. Определите молярную массу двух фракций полиамида, используя данные об относительной вязкости их растворов в муравьиной кислоте при 25⁰С. При расчете примите, что для данной пары «полимер – растворитель» константа K в уравнении Марка – Хаувинка равна 0,159, а константа $a = 0,72$.

| Фракция I | | Фракция II | |
|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Концентрация, кг/м ³ | Относительная вязкость | Концентрация, кг/м ³ | Относительная вязкость |
| 0,744 | 1,361 | 0,332 | 1,287 |
| 0,527 | 1,251 | 0,225 | 1,187 |
| 0,368 | 1,172 | 0,132 | 1,106 |
| 0,164 | 1,075 | 0,058 | 1,045 |

17. Рассчитайте по уравнению Марка – Хаувинка молярную массу полимера, используя следующие данные для его раствора:

| Варианты | Полимер | Растворитель | Характеристическая вязкость, $\text{м}^3/\text{кг}$ | Константы уравнения Марка – Хаувинка | |
|----------|---------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|------|
| | | | | $K \cdot 10^3$ | a |
| 1 | Полистирол | Толуол | 0,122 | 1,99 | 0,69 |
| 2 | Полистирол | Бензол | 0,087 | 1,94 | 0,62 |
| 3 | Каучук | Толуол | 0,320 | 5,22 | 0,67 |
| 4 | Полиметилметакрилат | Бензол | 0,395 | 9,64 | 0,77 |
| 5 | Полиметилметакрилат | Толуол | 0,384 | 10,97 | 0,73 |
| 6 | Полиметилметакрилат | Ацетон | 0,361 | 11,14 | 0,69 |
| 7 | Полиметилметакрилат | Хлороформ | 0,623 | 10,51 | 0,83 |
| 8 | Поливинилацетат | Бензол | 0,264 | 7,20 | 0,70 |
| 9 | Поливинилацетат | Ацетон | 0,184 | 5,26 | 0,68 |
| 10 | Поливинилацетат | Хлороформ | 0,322 | 8,77 | 0,71 |
| 11 | Этилцеллюлоза | Толуол | 0,310 | 12,18 | 0,67 |
| 12 | Нитроцеллюлоза | Ацетон | 0,023 | 0,85 | 0,64 |
| 13 | Полиоксиэтилен | Четыреххлористый углерод | 0,682 | 51,40 | 0,64 |
| 14 | Поливиниловый спирт | Вода | 0,740 | 33,19 | 0,74 |

18. Определите константы уравнения Марка – Хаувинка, используя данные о характеристической вязкости растворов образцов поликапролактама с различной молярной массой M в м-крезоле при 25°C :

| M , кг/моль | 3,50 | 4,46 | 7,69 | 13,00 | 17,6 | 21,6 | 30,8 |
|--------------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|
| $[\eta]$, $\text{м}^3/\text{кг}$ | 0,36 | 0,43 | 0,61 | 0,87 | 1,10 | 1,25 | 1,59 |

19. Определите константы уравнения Марка – Хаувинка, используя данные о характеристической вязкости $[\eta]$ растворов нитроцеллюлозы с различной молярной массой M в ацетоне при 25°C :

| M , кг/моль | 77 | 89 | 273 | 360 | 400 | 640 | 846 | 1550 | 2510 | 2640 |
|----------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $[\eta]$, $\frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$ | 1,23 | 1,45 | 3,54 | 5,50 | 6,50 | 10,6 | 14,9 | 30,3 | 31,0 | 36,3 |

20. В нижеследующей таблице приведены концентрационные зависимости относительной вязкости растворов ацетата целлюлозы различ-

ной молярной массы в ацетоне при 25⁰С. Определите константы уравнения Марка – Хаувинка для этой системы.

| Молярная масса, кг/моль | Концентрация, кг/м ³ | Относительная вязкость |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 130 | 0,094 | 1,289 |
| | 0,273 | 1,990 |
| | 0,546 | 3,770 |
| 86 | 0,114 | 1,286 |
| | 0,351 | 2,100 |
| | 0,703 | 4,120 |
| 76 | 0,118 | 1,247 |
| | 0,353 | 1,890 |
| | 0,775 | 3,700 |
| 61 | 0,138 | 1,239 |
| | 0,275 | 1,520 |
| | 0,428 | 1,880 |
| 48 | 0,152 | 1,209 |
| | 0,303 | 1,450 |
| | 0,684 | 2,230 |

21. Определите молярную массу ацетата целлюлозы, используя данные об относительной вязкости ее растворов в ацетоне при 25⁰С. Константы уравнения Марка – Хаувинка K и a примите равными соответственно 0,0174 и 0,98.

| Концентрация, кг/м ³ | 0,0151 | 0,0176 | 0,0212 | 0,0264 | 0,0352 | 0,0528 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Относительная вязкость | 1,45 | 1,53 | 1,67 | 1,89 | 2,31 | 3,41 |

22. В таблице приведены результаты измерения кривой течения водного раствора метилцеллюлозы (жесткоцепной полимер). Используя эти данные, определите константы уравнения Оствальда – Вейля, рассчитайте эффективную вязкость раствора и постройте ее зависимость от напряжения сдвига. Объясните полученные данные.

| Скорость деформации, с ⁻¹ | Напряжение сдвига, Па | Скорость деформации, с ⁻¹ | Напряжение сдвига, Па |
|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| 0,140 | 0,117 | 1,400 | 1,076 |
| 0,166 | 0,141 | 1,762 | 1,305 |
| 0,201 | 0,169 | 2,218 | 1,625 |
| 0,262 | 0,211 | 2,793 | 2,01 |
| 0,351 | 0,281 | 3,516 | 2,53 |
| 0,442 | 0,352 | 4,426 | 3,08 |
| 0,557 | 0,446 | 5,572 | 3,79 |
| 0,701 | 0,563 | 7,015 | 4,68 |

| | | | |
|-------|-------|-------|------|
| 0,883 | 0,687 | 8,831 | 5,41 |
| 1,112 | 0,847 | 11,12 | 6,53 |

23. Используя нижеприведенные экспериментальные данные, постройте кривую течения структурированной дисперсной системы и определите предел текучести P_T и пластическую вязкость η^* . Рассчитайте и постройте зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига и объясните полученные результаты.

| Скорость деформации, с^{-1} | Напряжение сдвига, Па | Скорость деформации, с^{-1} | Напряжение сдвига, Па |
|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| 0,111 | 18,04 | 1,112 | 27,25 |
| 0,140 | 18,32 | 1,400 | 30,16 |
| 0,176 | 18,65 | 1,762 | 33,56 |
| 0,222 | 19,09 | 2,218 | 37,85 |
| 0,279 | 19,62 | 2,793 | 43,25 |
| 0,352 | 20,31 | 3,516 | 50,05 |
| 0,443 | 21,16 | 4,426 | 58,60 |
| 0,557 | 22,24 | 5,576 | 69,41 |
| 0,702 | 23,60 | 7,015 | 82,94 |
| 0,883 | 25,30 | 8,831 | 100,01 |

24. Ниже приведены значения эффективной вязкости двух водных суспензий оксида алюминия, содержащих KCl (индифферентный электролит) при различных скоростях деформации:

| Скорость сдвига, с^{-1} | Эффективная вязкость (мПа·с) суспензий при концентрации KCl | |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------|
| | 0,05 M | 0,25 M |
| 1,0 | 15 | 480 |
| 1,8 | 19 | 410 |
| 3,0 | 23 | 380 |
| 5,4 | 31 | 340 |
| 9,0 | 37 | 320 |
| 16,2 | 49 | 285 |
| 27,0 | 62 | 260 |
| 48,6 | 77 | 230 |
| 81,0 | 95 | 210 |
| 145,8 | 122 | 190 |

Постройте кривые эффективной вязкости в координатах $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$ и рассчитайте для этих систем значения показателя сте-

пени n в уравнении Оствальда – Вейля. Сделайте выводы о причине изменения реологического поведения суспензий при увеличении ионной силы дисперсионной среды.

25. Течение 12%-ной суспензии бентонитовой глины в исследуемом интервале нагрузок описывается уравнением Бингама для вязкопластичного тела. Постройте кривую течения суспензии, определите предел текучести и рассчитайте ее пластическую вязкость по следующим экспериментальным данным:

| Напряжение, Па | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| Скорость деформации, с^{-1} | 250 | 480 | 710 | 940 | 1100 |

26. Ниже, в таблице, приведены кривые течения 20%-ных водных суспензий графита при различных значениях pH дисперсионной среды:

| Скорость деформации, с^{-1} | Напряжение, Па | | | | |
|--------------------------------------|----------------|-------|------|------|------|
| | pH=13 | pH=11 | pH=7 | pH=4 | pH=2 |
| 50 | 1,8 | 8,2 | 14,2 | 9,6 | 1,0 |
| 100 | 2,4 | 9,0 | 15,0 | 10,2 | 1,8 |
| 200 | 3,0 | 10,0 | 16,0 | 11,2 | 2,2 |
| 400 | 4,4 | 10,8 | 16,6 | 12,0 | 3,0 |
| 800 | 7,0 | 12,8 | 17,6 | 13,8 | 4,6 |
| 1200 | 9,6 | 15,0 | 18,8 | 16,0 | 6,6 |

Постройте кривые течения, определите предел текучести и постройте график зависимости его от pH среды суспензий.

27. Ниже приведены данные реологических измерений водных суспензий электрокорунда, в дисперсионную среду которых введен электролит (KC1), вызывающий агрегацию частиц дисперсной фазы:

| Напряжение сдвига, Па | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 160 |
|-------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Эффективная вязкость в Па·с: | | | | | | | | |
| без KC1 | 0,5 | 1,6 | 3,0 | 3,7 | 3,9 | 4,0 | 4,0 | 3,9 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ М KC1 | 4,4 | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 4,4 |
| 0,1 М KC1 | 9,0 | 7,5 | 6,3 | 5,8 | 5,2 | 4,9 | 4,8 | 4,7 |

Постройте графики зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига и объясните изменения в реологическом поведении системы после введения в нее хлорида калия.

ГЛОССАРИЙ

Агрегация – образование контактов между частицами дисперсной фазы при потере дисперсной системой агрегативной устойчивости.

Адагуляция – образование контактов между частицами дисперсной фазы и макроповерхностью.

Адгезия – межфазное взаимодействие между приведёнными в контакт конденсированными фазами разной природы.

Адсорбат – вещество, которое перераспределяется между объёмной фазой и поверхностным слоем (при адсорбции).

Адсорбент – конденсированная фаза, формирующая поверхность в адсорбционной системе (твёрдая фаза в системах «т–ж» и «т–г»; жидкая фаза в системах «ж–ж» и «ж–г»).

Адсорбционный потенциал – работа переноса 1 моля пара, находящегося в равновесии с жидким адсорбатом в отсутствие адсорбента, в равновесную с адсорбентом паровую фазу.

Адсорбция – явление самопроизвольного перераспределения компонентов системы между объёмной фазой и поверхностным слоем.

Адсорбция абсолютная – количество адсорбата, находящееся в поверхностном слое, отнесённое к единице площади поверхности или к единице массы адсорбента.

Адсорбция гиббсовская (избыточная адсорбция) – избыток адсорбата в объёме поверхностного слоя по сравнению с его количеством в таком же объёме объёмной фазы, отнесённый к единице площади поверхности или к единице массы адсорбента.

Адсорбции изобара – зависимость величины адсорбции от температуры при постоянном парциальном давлении паров адсорбата.

Адсорбции изопикна – зависимость величины адсорбции от температу-

ры при постоянной концентрации адсорбата.

Адсорбции изостера – зависимость концентрации (парциального давления) адсорбата от температуры при постоянной величине адсорбции.

Адсорбции изотерма – зависимость величины адсорбции от концентрации или парциального давления адсорбата при постоянной температуре.

Адсорбция ионообменная – происходит за счёт обмена катионами или анионами между адсорбентом и раствором.

Адсорбция мономолекулярная – адсорбция, при которой на поверхности адсорбента формируется не более чем мономолекулярный слой адсорбата.

Адсорбция полимолекулярная – адсорбция, при которой на поверхности адсорбента формируется полимолекулярный слой из молекул адсорбата.

Адсорбция физическая – адсорбция, обусловленная действием сил физической природы.

Адсорбция химическая (хемосорбция) – происходит в результате образования химической связи между адсорбатом и адсорбентом.

Активность поверхностная – параметр, количественно характеризующий способность вещества снижать поверхностное натяжение растворителя при данной температуре (частная производная от поверхностного натяжения по концентрации растворённого вещества при его концентрации, стремящейся к нулю, взятая с обратным знаком).

Амфолит – ионит (адсорбент), способный при ионообменной адсорбции обмениваться как катионами, так и анионами.

Анализ дисперсионный – установление распределения частиц дисперсной фазы по размерам (определение среднего размера частиц).

Анализ седиментационный – метод дисперсионного анализа (определение дисперсного состава), в основе которого лежит определение размеров частиц по скорости осаждения частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде.

Анионит – ионит (адсорбент), обменивающийся анионами при ионообменной адсорбции.

Атомные контакты (точечные) – непосредственные контакты между частицами по нескольким атомным ячейкам, возникающие при коагуляции (структурообразовании).

Аэрозоль – дисперсная система с газообразной дисперсионной средой, в которой диспергированы капли жидкости или твёрдые частицы.

Баланс гидрофильно-липофильный – характеристика коллоидных поверхностно-активных веществ, отражающая соотношение между гид-

рофильными свойствами полярных групп молекул и липофильными свойствами их углеводородных радикалов.

Барьер потенциальный – величина энергии, соответствующая максимуму на потенциальной кривой парного взаимодействия элементов дисперсной фазы.

Бингама модель – реологическая модель вязкопластического твердобразного тела, представляющая собой соединённые параллельно элементы (модели) Ньютона и Сен-Венана – Кулона, к которым последовательно присоединен элемент Гука.

Бингама тело – вязкопластичное тело, проявляющее упругие или вязкие свойства в зависимости от напряжения сдвига.

Броуновское движение – хаотическое движение частиц (капель) дисперсной фазы в ультрамикрорегетерогенных системах, имеющее тепловую природу.

Ван-дер-Ваальса силы – силы межмолекулярного (и межатомного) взаимодействия. Включают в себя три типа взаимодействия: дисперсионное, индукционное и ориентационное. Дисперсионное взаимодействие (силы Лондона) проявляется между неполярными молекулами за счёт возникновения флуктуаций электронной плотности, которые приводят к появлению мгновенного диполя и наведению диполя в другой молекуле. Индукционное взаимодействие (силы Дебая) проявляется при взаимодействии полярной и неполярной молекулы за счёт индуцирования полярной молекулой диполя в неполярной. Ориентационное взаимодействие (силы Кeesома) реализуется при взаимодействии молекул, имеющих собственный постоянный диполь.

Время половинной коагуляции – время, по истечении которого первичная частичная концентрация в результате агрегации (коагуляции) частиц уменьшается в два раза.

Вещества поверхностно-активные (ПАВ) – органические вещества, молекулы которых имеют дифильное строение; понижают поверхностное (межфазное) натяжение в результате адсорбции.

Вещества поверхностно-активные амфотерные – вещества, молекулы которых содержат как кислотную (обычно карбоксильную) группу, так и основную (обычно аминогруппу), поэтому в зависимости от pH раствора они проявляют свойства или анионных ПАВ (при $\text{pH} > 9$), или катионных ПАВ (при $\text{pH} < 4$), или неионогенных ПАВ (при $\text{pH} 4\text{--}9$).

Вещества поверхностно-активные анионные – вещества, диссоциирующие в растворах с образованием поверхностно-активного аниона (например, соли карбоновых кислот).

Вещества поверхностно-активные истинно растворимые (ПАВ) – поверхностно-активные вещества, не способные к мицеллообразованию, т.е. при любых концентрациях образующие истинные растворы.

Вещества поверхностно-активные катионные – вещества, диссоциирующие в растворах с образованием поверхностно-активного катиона (например, соли четвертичных аммониевых оснований).

Вещества поверхностно-активные неионогенные – поверхностно-активные вещества, молекулы которых не диссоциируют в растворах.

Вещества поверхностно-инактивные – вещества, не адсорбирующиеся на границе раздела фаз и повышающие поверхностное (межфазное) натяжение (неорганические кислоты, соли и основания).

Высота гинсометрическая – высота, на которой частичная концентрация в дисперсной системе уменьшается в e раз (является мерой термодинамической седиментационной устойчивости системы).

Высота капиллярного поднятия – высота, на которую поднимается жидкость под действием капиллярных сил (лапласовского давления).

Вязкость (внутреннее трение) – свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой при сдвиге и других видах деформации. Количественно вязкость характеризуют отношением напряжения сдвига к скорости деформации (см. уравнение Ньютона). Этот параметр называется динамической вязкостью. Величина, обратная вязкости, называется текучестью.

Вязкость ньютоновская – динамическая вязкость, определяемая по уравнению Ньютона (как отношение механического напряжения к скорости деформации) и учитывающая все виды сопротивления течению жидкости.

Вязкость относительная – отношение вязкости дисперсной системы (раствора полимера) к вязкости дисперсионной среды (растворителя).

Вязкость приведённая – отношение удельной вязкости к концентрации дисперсной системы (раствора полимера).

Вязкость удельная – разность вязкостей дисперсной системы (раствора полимера) и дисперсионной среды (растворителя), деленная на вязкость дисперсионной среды (растворителя).

Вязкость характеристическая – результат экстраполяции концентрационной зависимости приведенной вязкости к нулевому значению концентрации дисперсной системы (раствора полимера).

Вязкость эффективная – вязкость неньютоновской системы, рассчитанная по уравнению Ньютона.

Гамакера константа – параметр, входящий в уравнение для расчёта молекулярной составляющей энергии взаимодействия двух частиц дисперсной фазы; зависит от природы взаимодействующих частиц.

Гартли мицеллы – сферические мицеллы, которые образуются в водных растворах поверхностно-активных веществ по достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Гелирование – образование в дисперсной системе пространственной сетки (каркаса, структуры), удерживающей всю дисперсионную среду.

Гель (студень) – твёрдообразная структурированная дисперсная система, в которой частицы образуют пространственный каркас (сетку) во всём объеме системы.

Гельмгольца слой (адсорбционный слой) – плотный слой из противоионов в ДЭС, прилегающий к заряженной потенциалопределяющими ионами межфазной поверхности и удерживаемый у неё за счёт электростатических сил и адсорбционного взаимодействия.

Гельмгольца слоя (адсорбционного) толщина – принимается равной радиусу гидратированных ионов, составляющих этот слой.

Гетерокоагуляция – взаимная коагуляция частиц разной природы.

Гетерогенность – многофазность (признак объекта коллоидной химии, указывает на наличие межфазной поверхности).

Гиббса – Кюри принцип – гласит, что термодинамически устойчивой является та форма тела, при которой система обладает наименьшей поверхностной энергией.

Гидрозо́ль – ультрамикроретерогенная система, состоящая из водной дисперсионной среды и твёрдой дисперсной фазы, размеры частиц которой не превышают 100 нм.

Гистерезис капиллярно-конденсационный – несовпадение изотерм адсорбции и десорбции при адсорбции паров в мезопорах (переходных порах).

Гистерезис смачивания – различие краевых углов натекания и оттекания.

Гуи слой (диффузный слой) – слой из противоионов в ДЭС, не вошедших в слой Гельмгольца, находящийся в растворе, примыкающем к межфазной поверхности, в котором электрический потенциал по мере удаления от поверхности уменьшается по экспоненте.

Гуи слоя (диффузного) толщина – принимается как расстояние, на котором потенциал диффузного слоя уменьшается в число раз, равное основанию натуральных логарифмов (в e раз).

Гука идеально упругое тело – моделируется упруго деформирующейся спиральной пружиной, деформация которой подчиняется закону Гука.

Давление избыточное внутреннее (капиллярное давление) – разность давлений внутри тела с искривлённой поверхностью и внутри того же тела с плоской поверхностью.

Давление поверхностное – давление адсорбционной плёнки (разность поверхностных натяжений растворителя и раствора).

Давление расклинивающее – избыточное давление, возникающее в тонких плёнках (прослойках) между частицами, равное разности между давлением, с которым эта плёнка действует на ограничивающие её поверхности частиц, и давлением в объёме дисперсионной среды.

Десорбция – явление, обратное адсорбции (переход адсорбата из поверхностного слоя в объёмную фазу).

Деформация – относительное смещение точек системы, при котором не нарушается её сплошность.

Дзета-потенциал (электрокинетический потенциал) – потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя.

Диализ – метод разделения компонентов раствора, основанный на различной скорости диффузии их через мембрану.

Диспергирование – метод получения дисперсных систем путём дробления или измельчения конденсированных тел.

Дисперсность – признак объекта коллоидной химии и одновременно параметр, характеризующий степень раздробленности дисперсной фазы, определяемый как величина, обратная определяющему (минимальному) размеру элемента дисперсной фазы.

Диффузия – самопроизвольный процесс переноса вещества, обусловленный градиентом химического потенциала (концентрации молекул, коллоидных частиц), приводящий, в частности, к выравниванию концентраций в системе.

Дилатансия – увеличение вязкости системы при возрастании напряжения или скорости сдвига.

Ёмкость (интегральная) двойного электрического слоя – отношение плотности заряда к величине электрического потенциала.

Желеобразование – (см. гелирование).

Жидкость неньютоновская – жидкость, течение которой не подчиняется уравнению Ньютона. Вязкость такой жидкости зависит от напряжения (скорости) сдвига.

Жидкость ньютоновская – жидкость, течение которой подчиняется уравнению Ньютона. Вязкость такой жидкости не зависит от напряжения (скорости) сдвига и является постоянной при данной температуре.

Жидкость псевдопластическая – неньютоновская жидкость, течение которой сопровождается ориентацией частиц в потоке (дисперсные системы с анизометричными частицами, разбавленные растворы полимеров), в результате чего вязкость системы уменьшается при увеличении напряжения или скорости сдвига.

Зародыш новой фазы – первичная частица (капля, пузырёк), образующаяся в результате конденсации (кристаллизации) в пересыщенной системе.

Зародышеобразование – образование зародышей новой фазы в системе, находящейся в пересыщенном состоянии (реализуется в конденсационном методе получения дисперсных систем).

Золь – ультрамикрорегетерогенная (коллоидная) дисперсная система, в которой частицы твёрдой дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде.

Изотерма двухмерного давления – зависимость поверхностного давления адсорбционной плёнки (разности поверхностного натяжения растворителя и раствора ПАВ) от величины площади поверхности, занимаемой одним молекул ПАВ (или одной молекулой ПАВ), при постоянной температуре.

Изотерма поверхностного натяжения растворов ПАВ – зависимость величины поверхностного натяжения растворов от концентрации ПАВ при постоянной температуре.

Ионит органический (ионообменная смола) – сшитый полиэлектролит, способный к ионному обмену, с помощью которого осуществляется извлечение (адсорбция) из растворов определённых ионов.

Ионы потенциалопределяющие – ионы, располагающиеся непосредственно на границе раздела контактирующих фаз при формировании двойного электрического слоя (ионы, определяющие знак заряда поверхности).

Катионит – адсорбент (ионит), способный обмениваться катионами с раствором электролита (при ионообменной адсорбции).

Кельвина эффект – (см. перегонка изотермическая).

Кельвина – Фойгта модель – реологическая модель вязкоупругого твёрдого тела, которую представляют в виде параллельно соединённых элементов (моделей) Гука и Ньютона.

Коагуляция – слипание частиц (образование агрегатов, слияние капель) в свободнодисперсных системах при потере ими агрегативной устойчивости, в результате чего поверхностная энергия уменьшается.

Коагуляция быстрая – коагуляция, протекающая в отсутствие потенциального барьера, когда все столкновения частиц приводят к их агрегации.

Коагуляция концентрационная – коагуляция лиофобных дисперсных систем, происходящая при введении в них индифферентного электролита вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя и последующего уменьшения сил электростатического отталкивания между частицами.

Коагуляция медленная – коагуляция лиофобных дисперсных систем, при которой не каждое столкновение частиц является эффективным, что обуславливается наличием некоторого потенциального барьера, препятствующего их агрегации.

Коагуляция нейтрализационная – коагуляция лиофобных дисперсных систем, происходящая при введении в них неиндифферентного электролита вследствие снижения абсолютного значения потенциала диффузного слоя или поверхностного потенциала частиц и последующего уменьшения сил электростатического отталкивания между ними.

Коагуляция необратимая – коагуляция, сопровождающаяся образованием фазовых контактов между частицами.

Коагуляция обратимая – коагуляция, при которой между частицами в агрегатах сохраняются прослойки поверхностных слоев (ДЭС, дисперсионная среда, адсорбционный слой).

Коалесценция – коагуляция в эмульсиях, результатом которой является слияние капель. Поверхностная энергия в этом случае уменьшается в основном в результате сокращения площади поверхности дисперсной фазы.

Когезия – взаимодействие между молекулами, ионами внутри одной фазы.

Конденсация капиллярная – конденсация паров в капиллярах (порах) при наличии в них вогнутых менисков жидкого адсорбата, происходящая при более низком давлении, чем конденсация паров той же жидкости на плоской поверхности (описывается уравнением Кельвина).

Контакты коагуляционные – обратимые контакты между частицами дисперсной фазы, при которых между ними сохраняются прослойки поверхностных слоев (дисперсионной среды).

Контакты фазовые – необратимые прочные контакты между частицами, возникающие в результате образования химических связей на площади, существенно превышающей площадь атомных ячеек.

Коэффициент шероховатости – количественная характеристика шероховатости. Определяется как отношение площади поверхности (с учётом её неровностей) к её проекции на плоскость.

Кривая вязкости – зависимость эффективной вязкости от напряжения или скорости сдвига.

Кривая потенциальная – зависимость суммарной энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними.

Кривая распределения объёма пор по размерам (интегральная) – зависимость объёма (кумулятивного) пор от их диаметров (радиусов).

Кривая распределения объёма пор по размерам (дифференциальная) – получают дифференцированием интегральной кривой распределения объёма по диаметру (радиусу) пор.

Кривая (численного) распределения частиц по размерам (интегральная) – зависимость числа (кумулятивного) частиц от их диаметров (радиусов).

Кривая (численного) распределения частиц по размерам (дифференциальная) – получают дифференцированием интегральной кривой распределения частиц по их диаметру (радиусу).

Кривая седиментации – зависимость массы осевших частиц от времени седиментации.

Кривая течения – зависимость скорости деформации от напряжения сдвига или наоборот.

Кривизна поверхности – одна вторая производной от площади поверхности по объёму элемента дисперсной фазы (количественная характеристика дисперсности).

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – минимальная концентрация поверхностно-активного вещества в растворе, при которой образуются мицеллы.

Критическая концентрация структурообразования (ККС) – концентрация дисперсной фазы, при которой формируется пространственная структура во всём объёме дисперсной системы.

Ксерогель – высушенный (прокалённый) гель.

Латекс – гидрозоль полимера, получаемый методом эмульсионной полимеризации.

Ленгмюра – Блоджетт плёнки – моно- и полимолекулярные плёнки, получаемые путём переноса монослоев молекул ПАВ с границы раздела «жидкость – газ» на поверхность твёрдой подложки.

Ленгмюра весы – прибор для измерения поверхностного (двухмерного) давления адсорбционных плёнок.

Ленгмюра частокол (монослой Ленгмюра) – расположение молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз в сплошном мономолекулярном слое, при котором углеводородные радикалы ориентированы перпендикулярно межфазной поверхности.

Лиозоль – ультрамикрорегетерогенная система с жидкой дисперсионной средой.

Мак-Бена мицеллы – пластинчатые мицеллы, образующиеся в водных растворах поверхностно-активных веществ.

Максвелла модель – реологическая модель упруговязкой жидкости, которую представляют в виде последовательно соединенных элементов (моделей) Гука и Ньютона.

Марангони – Гиббса эффект – движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Неоднородность по поверхностному натяжению обычно обусловлена неодинаковостью состава и температуры на разных участках межфазной поверхности. Течение происходит из области малых в область больших поверхностных натяжений вследствие самопроизвольного уменьшения энергии Гиббса поверхности. Одним из проявлений эффекта является растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по поверхности жидкости с большим поверхностным натяжением.

Микропористое тело – твёрдое пористое тело с размерами пор, не превышающими ~2 нм.

Микроэмульсия – лиофильная высокодисперсная система «жидкость – жидкость», у которой межфазное натяжение не превышает критическое значение (по критерию Ребиндера – Щукина).

Мицелла поверхностно-активного вещества – самопроизвольно образующийся в растворе ассоциат (агрегат) из молекул или ионов ПАВ.

Мицелла поверхностно-активного вещества (прямая) – мицелла ПАВ в воде, в которой полярные группы обращены в сторону дисперсионной среды (воды), а гидрофобные радикалы – внутрь мицеллы.

Мицелла поверхностно-активного вещества (обратная) – мицелла ПАВ в неполярной среде, в которой полярные группы обращены внутрь мицеллы, а гидрофобные радикалы – в сторону дисперсионной среды.

Мицелла гидрофобного золь – частица дисперсной фазы золь, на поверхности которой сформирован двойной электрический слой.

Мицеллообразование (в растворах ПАВ) – образование мицелл (сферических, цилиндрических, пластинчатых и т.д.) в растворах коллоидных ПАВ.

Модифицирование поверхности – лиофилизация или лиофобизация поверхности твёрдых тел, как правило, в результате адсорбции поверхностно-активных веществ.

Моющее действие поверхностно-активных веществ – удаление загрязнений с любых поверхностей в растворах коллоидных ПАВ, основанное на явлениях адсорбции, мицеллообразования и солюбилизации.

Мыла – анионные поверхностно-активные вещества, являющиеся солями карбоновых кислот с радикалами, содержащими 8–20 атомов углерода.

Натяжение межфазное – поверхностное натяжение на границе раздела двух конденсированных фаз («жидкость – жидкость», «твёрдое – жидкость» и «твёрдое – твёрдое»).

Натяжение поверхностное – термодинамическая характеристика поверхности; определяется частной производной от любого термодинамического потенциала по площади поверхности раздела фаз при постоянстве других параметров.

Нефелометрия – метод определения размеров частиц в золях, а также молекулярной массы полимеров, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного системой.

Ньютона идеально вязкая жидкость (модель Ньютона) – моделируется демпфером (поршнем с отверстиями), помещённым в цилиндр, заполненный идеально вязкой жидкостью.

Опалесценция – дифракционное рассеяние лучей света частицами ультрамикрорегетерогенных дисперсных систем (золей).

Органозоль – ультрамикрорегетерогенная (коллоидная) система, в которой частицы диспергированы в среде органического растворителя.

Пена – лиофобная дисперсная система, в которой газовая фаза диспергирована в жидкой дисперсионной среде.

Пептизация – процесс, обратный коагуляции, в результате которого контакты между частицами в осадке, агрегатах или геле разрушаются и система переходит в состояние свободнодисперсной.

Перегонка изотермическая – укрупнение частиц в результате переноса вещества от мелких частиц к более крупным (из-за неравенства химических потенциалов частиц, обладающих разными размерами), что ведёт к постепенному исчезновению мелких частиц и снижению поверхностной энергии.

Пластичность – способность твёрдообразных тел (дисперсных систем) к течению при механических напряжениях, превышающих предел текучести.

Плѐнки поверхностно-активных веществ – адсорбционные плѐнки ПАВ на различных границах раздела фаз (например, плѐнки Ленгмюра – Блоджетт).

Поверхность гидрофильная – поверхность, смачиваемая водой (краевой угол меньше 90^0).

Поверхность гидрофобная – поверхность, не смачиваемая водой (краевой угол больше 90^0).

Поверхность раздела фаз – межфазная поверхность, разделяющая две контактирующие фазы.

Подвижность электрофоретическая – отношение скорости движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе к напряжённости электрического поля.

Ползучесть – течение структурированной дисперсной системы, при котором пространственная сетка (структура) успевает обратимо восстанавливаться (первый участок на полной реологической кривой, на котором вязкость системы с ростом напряжения сдвига не изменяется и имеет максимальное значение).

Полимеры – высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из множества небольших по размерам одинаковых повторяющихся группировок (мономерных звеньев), соединѐнных химическими связями.

Полиэлектролиты – полимеры, молекулы которых способны диссоциировать в растворах.

Понижители твёрдости – вещества, при адсорбции которых уменьшается поверхностная энергия тела, что ведѐт к снижению его прочности и величины работы диспергирования (проявление эффекта Ребиндера).

Пористость – отношение объѐма пор к общему объѐму пористого тела (доля пустот в объѐме тела) или к массе тела.

Порог быстрой коагуляции – концентрация электролита, при которой все столкновения частиц завершаются их агрегацией.

Порометрия – метод определения распределения объѐма пор по размерам, в основе которого лежит измерение объѐма жидкости (как правило, ртути), вдавливаемой в пористое тело.

Потенциал седиментации – явление возникновения разности потенциалов по высоте столба суспензии при осаждении частиц, имеющих ДЭС.

Потенциал течения – явление возникновения разности потенциалов при течении дисперсионной среды под действием перепада давления через пористую мембрану, на стенках пор которой имеется ДЭС.

Предел текучести – величина механического напряжения, по достижении которой происходит переход от обратимой деформации к течению деформируемого тела (в дисперсных системах сопровождается разрушением структуры).

Противоионы – ионы ДЭС, компенсирующие заряд потенциалопределяющих ионов, располагающиеся в слое Гельмгольца (адсорбционном слое) и слое Гуи (диффузном слое).

Работа адгезии – работа, затрачиваемая на разрыв адгезионной связи, отнесённая к единице площади поверхности контакта фаз (является термодинамической характеристикой прочности адгезионного соединения).

Работа когезии – работа, затрачиваемая на разрыв когезионной связи, отнесённая к единице площади поверхности.

Равновесие седиментационно-диффузионное – равновесие в дисперсной системе, возникающее при равенстве потоков седиментации и диффузии.

Размер определяющий элемента дисперсной фазы – минимальный размер элемента дисперсной фазы (например, нити, плёнки, частицы).

Рассеяние света – (см. опалесценция).

Растекание – самопроизвольный процесс течения жидкости по поверхности другой конденсированной фазы (при нулевом краевом угле), в результате чего система переходит в состояние с минимальной энергией Гиббса.

Рейбиндера – Шукина критерий лиофильности дисперсных систем – значение критического (максимального) межфазного натяжения, при котором обеспечивается термодинамическая устойчивость дисперсных систем.

Рейбиндера эффект – эффект уменьшения прочности твёрдого тела за счёт адсорбционного понижения поверхностной энергии.

Реология – наука о деформации и течении реальных тел под действием механических напряжений.

Реопексия – явление возрастания прочности структуры (вязкости) дисперсной системы при механическом воздействии.

Сдвига напряжение – тангенциальный вид напряжения, создаваемый при действии на тело силы, направленной по касательной к его поверхности, в результате чего возникает деформация сдвига.

Сдвига напряжение критическое – напряжение сдвига, при котором начинается разрушение пространственной структуры в дисперсной системе.

Седиментация – осаждение частиц дисперсной фазы (в гравитационном или центробежном полях).

Седиментация обратная – всплывание частиц дисперсной фазы, обусловленное тем, что их плотность меньше плотности дисперсионной среды.

Сен-Венана – Кулона идеально пластическое тело – моделируется твёрдым телом, находящимся на плоской поверхности, движение которого начинается только при приложении к нему напряжения, превышающего определённое предельное значение, – предел текучести.

Силикагель – ксерогель диоксида кремния.

Синерезис – самопроизвольное постепенное упрочнение структуры, сопровождающееся выделением части дисперсионной среды из структурной сетки (старение гелей).

Система грубодисперсная – дисперсная система (например, суспензия), элементы дисперсной фазы которой имеют размеры, превышающие ~ 10 мкм.

Система дисперсная – система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды (является объектом коллоидной химии).

Система лиофильная дисперсная – самопроизвольно образующаяся термодинамически устойчивая к агрегации высокодисперсная система.

Система лиофобная дисперсная – термодинамически неустойчивая к агрегации дисперсная система с повышенным значением межфазного натяжения (самопроизвольно не образуется).

Система микрогетерогенная – дисперсная система, размеры элементов дисперсной фазы (например, частиц, капель) в которой находятся примерно в интервале $0,1\div 10$ мкм.

Система монодисперсная – дисперсная система, элементы дисперсной фазы которой (частицы, капли, пузырьки) имеют одинаковый размер.

Система полидисперсная – дисперсная система, элементы дисперсной фазы которой имеют различные размеры.

Система ультрамикрогетерогенная – свободнодисперсная система, в которой размеры частиц (капель) дисперсной фазы не превышают 100 нм.

Сита молекулярные – пористые кристаллические адсорбенты и катализаторы, обладающие строго регулярной структурой и микропорами, способные адсорбировать только те молекулы, размеры которых не превышают размеры пор.

Среда дисперсионная – сплошная фаза, в которой распределены (диспергированы) частицы (капли, пузырьки) дисперсной фазы.

Слой двойной электрический (ДЭС) – образуется на межфазной границе. Состоит из двух слоёв зарядов противоположного знака. ДЭС возникает в результате преимущественной адсорбции ионов одного знака заряда или диссоциации поверхностных функциональных групп, а также определённого ориентирования полярных молекул на межфазной поверхности.

Слой поверхностный – слой, находящийся на границе двух взаимодействующих фаз и отличающийся по свойствам от свойств каждой из фаз.

Смачивание – поверхностное явление, наблюдаемое на границе раздела трёх фаз, одна из которых является жидкостью.

Солюбилизатор – нерастворимое в данном растворителе вещество, сконцентрированное внутри мицелл ПАВ.

Солюбилизатор – поверхностно-активное вещество, образующее мицеллы, способные к солюбилизации.

Солюбилизация – внедрение в состав мицелл ПАВ (растворение во внутренней их части, в ядре) нерастворимых или малорастворимых в дисперсионной среде веществ.

Состав гранулометрический – распределение частиц по размерам, например в порошках.

Способность термодинамическая реакционная – характеризует способность вещества переходить в какое-либо иное состояние, например вступать в химическую реакцию. Количественно характеризуется свободной энергией.

Степень полидисперсности – характеристика полидисперсности системы, определяемая, например, как отношение максимального размера частиц к минимальному.

Структура дилатантная – трёхмерная структура, совершенная по расположению частиц, формирующаяся в агрегативно устойчивых дисперсных системах при достижении стеснённых условий (при концентрации, отвечающей перекрыванию поверхностных слоёв частиц дисперсной фазы).

Структура коагуляционно-тиксотропная – обратимая пространственная структура, образующаяся в дисперсных системах при возникновении между частицами коагуляционных или атомных контактов.

Структура конденсационная (кристаллизационная) – прочная необратимая пространственная структура, формирующаяся в дисперсных системах в результате образования фазовых межчастичных контактов во всём объёме дисперсной системы.

Структурообразование – образование пространственной структуры (сетки) в объёме дисперсной системы.

Студни – (см. гели).

Суспензия – седиментационно неустойчивая дисперсная система (микрорегетерогенная), в которой частицы твёрдой фазы распределены в жидкой дисперсионной среде.

Текущность – величина, обратная вязкости.

Тело жидкообразное – тело (дисперсная система), у которого предел текучести равен нулю.

Тело (адсорбент) макропористое – твёрдое пористое тело, размеры пор которого превышают 200 нм (связнодисперсная система).

Тело (адсорбент) мезопористое (переходно-пористое) – твёрдое пористое тело, размеры пор которого лежат в пределах 2÷200 нм.

Тело твердообразное – тело (дисперсная система), течение которого происходит при приложении напряжения, превышающего предел текучести.

Теплота адсорбции дифференциальная – теплота, которая выделяется при адсорбции бесконечно малого количества адсорбата на данной поверхности адсорбента при данной степени её заполнения в пересчёте на 1 моль адсорбата.

Теплота адсорбции (смачивания) изостерическая – дифференциальная теплота адсорбции (смачивания), определяемая по изостерам.

Теплота адсорбции (смачивания) интегральная – количество теплоты, выделяемое при адсорбции (смачивании) данного количества адсорбата на данной поверхности адсорбента.

Тиксотропия – способность структурированной дисперсной системы к самопроизвольному восстановлению структуры (вязкости) после её механического разрушения.

Тиндаля эффект (Тиндаля конус) – проявление рассеяния света высокодисперсными системами. Хорошо заметно либо при пропускании пучка лучей через дисперсную систему при наблюдении сбоку, либо при фокусировании световых лучей внутри коллоидной системы, когда наблюдается светящийся конус – конус Тиндаля.

Точка изoeлектрическая (ИЭТ) – взятый с обратным знаком логарифм концентрации потенциалопределяющих ионов, при которой суммарный электрический заряд на поверхности равен нулю.

Турбидиметрия – метод исследования высокодисперсных систем (например, определение размеров частиц), основанный на измерении оптической плотности.

Угол краевой – количественная характеристика смачивания; определяется как угол между касательной, проведённой через точку контакта трёх фаз к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой по-

верхностью другой конденсированной фазы (угол отсчитывается от касательной в сторону смачивающей жидкости).

Угол краевой натекания (оттекания) – статический краевой угол, возникающий при увеличении (уменьшении) капли и отличающийся от равновесного краевого угла.

Угол смачивания – см. угол краевой.

Устойчивость седиментационная – устойчивость дисперсных систем к осаждению дисперсной фазы (вид устойчивости, характеризующий способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по объёму дисперсионной среды).

Устойчивость седиментационная кинетическая – обеспечивается гидродинамическими факторами и количественно характеризуется параметром, обратным константе седиментации.

Устойчивость седиментационная термодинамическая – характеристика седиментационной устойчивости в условиях термодинамического равновесия (седиментационно-диффузионного равновесия); количественно определяется величиной гипсометрической высоты.

Фаза дисперсная – раздробленная фаза, распределённая в сплошной (дисперсионной) среде.

Фактор устойчивости адсорбционный – обусловлен адсорбцией на межфазной поверхности молекул стабилизатора, в результате чего уменьшается межфазное натяжение и изменяются межмолекулярные взаимодействия между частицами.

Фактор устойчивости сольватный – связан с уменьшением межфазного натяжения вследствие взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой и образованием на поверхности частиц сольватных слоёв, требующих совершения работы для их разрушения при соударении частиц.

Фактор устойчивости структурно-механический – обусловлен формированием на поверхности частиц структурированных адсорбционных слоёв из молекул полимеров или длинноцепочечных ПАВ, обладающих механической прочностью, упругостью и высокой вязкостью.

Фактор устойчивости электростатический – обусловлен уменьшением межфазного натяжения при образовании на поверхности частиц двойных электрических слоёв и проявлением сил электростатического отталкивания (при перекрытии ДЭС).

Флокула – агрегат, в котором между частицами нет непосредственного контакта.

Флокулянт – реагент, при введении которого в дисперсной системе происходит флокуляция (чаще всего это полиэлектролиты, молекулы, которых могут связывать частицы «мостиками»).

Флокуляция – образование рыхлых агрегатов из частиц, разделенных прослойками дисперсионной среды.

Флотация – метод обогащения (разделения) руд, основанный на различной смачиваемости частиц ценной и пустой пород; метод очистки сточных вод.

Шероховатость поверхности – наличие на поверхности твёрдых тел неровностей (выступов, впадин).

Эластичность – упругость, развиваемая и исчезающая (в отличие от куковской) не мгновенно, а во времени.

Электроосмос – движение жидкой среды в порах (капиллярах) под действием приложенного электрического поля.

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием приложенного электрического поля.

Электролит индифферентный – электролит, ионы которого не способны к специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы.

Электролит неиндифферентный – электролит, ионы которого способны к специфической адсорбции в ДЭС.

Эмульсия – дисперсная система «жидкость – жидкость», в которой капли одной жидкости диспергированы в другой.

Эмульсия прямая – дисперсная система, в которой капли масла (неполярной жидкости) диспергированы в воде.

Эмульсия обратная – дисперсная система, в которой капли воды диспергированы в масле (неполярной жидкости).

Юнга модуль – характеристика материала, количественно отражающая его упругие свойства; рассчитывается из закона Гука.

Явления капиллярные – явления, обусловленные наличием в капиллярах менисков жидкости (например, капиллярное поднятие, капиллярное опускание жидкостей).

Явления поверхностные – явления, протекающие на границе раздела фаз (в гетерогенных системах) и приводящие к снижению поверхностного (межфазного) натяжения (адсорбция, адгезия, смачивание и др.).

Явления электрокинетические – явления, обусловленные наличием двойных электрических слоёв на межфазной поверхности и их диффузным строением (электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Поверхностное натяжение σ , динамическая вязкость η , плотность ρ и относительная диэлектрическая проницаемость ϵ воды при различных температурах

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\sigma, \text{мДж/м}$ | $\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$ | $\rho, \text{кг/м}^3$ | ϵ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\sigma, \text{мДж/м}$ | $\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$ | $\rho, \text{кг/м}^3$ | ϵ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\sigma, \text{мДж/м}$ | $\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$ | $\rho, \text{кг/м}^3$ | ϵ |
|---------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------|
| 0 | 75,62 | 1,792 | 999,87 | 87,89 | 18 | 73,05 | 1,056 | 998,62 | 80,99 | 28 | 71,47 | 0,836 | 996,26 | 77,38 |
| 5 | 74,90 | 1,519 | 999,99 | 85,89 | 19 | 72,90 | 1,030 | 998,43 | 80,70 | 29 | 71,31 | 0,818 | 995,97 | 77,05 |
| 10 | 74,22 | 1,308 | 999,73 | 83,89 | 20 | 72,75 | 1,002 | 998,23 | 80,27 | 30 | 71,15 | 0,801 | 995,67 | 76,65 |
| 11 | 74,07 | 1,271 | 999,60 | 83,57 | 21 | 72,60 | 0,981 | 998,02 | 79,90 | 35 | 70,35 | 0,723 | 994,06 | 74,85 |
| 12 | 73,92 | 1,236 | 999,50 | 83,17 | 22 | 72,44 | 0,958 | 997,80 | 79,55 | 40 | 69,55 | 0,656 | 992,24 | 73,15 |
| 13 | 73,78 | 1,203 | 999,40 | 82,90 | 23 | 72,28 | 0,936 | 997,56 | 79,30 | 45 | 68,73 | 0,600 | 990,25 | 71,50 |
| 14 | 73,64 | 1,171 | 999,25 | 82,44 | 24 | 72,12 | 0,914 | 997,32 | 78,82 | 50 | 67,90 | 0,550 | 988,07 | 69,88 |
| 15 | 73,48 | 1,140 | 999,13 | 82,04 | 25 | 71,96 | 0,894 | 997,07 | 78,46 | 55 | 67,05 | 0,506 | 985,73 | 68,30 |
| 16 | 73,34 | 1,111 | 998,97 | 81,72 | 26 | 71,80 | 0,874 | 998,81 | 78,10 | 60 | 66,17 | 0,470 | 983,24 | 66,75 |
| 17 | 73,20 | 1,083 | 998,80 | 81,40 | 27 | 71,64 | 0,855 | 996,54 | 77,74 | 70 | 64,41 | 0,406 | 977,80 | 63,77 |

Таблица 2. Физико-химические свойства некоторых органических жидкостей

| Жидкость | Формула | Показатель преломления при 20°C | Поверхностное натяжение, мДж/м | | | | | |
|-------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------|
| | | | 10°C | 20°C | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C |
| Метанол | CH ₃ OH | 1,3288 | 23,5 | 22,6 | 21,8 | 20,9 | 20,1 | — |
| Этанол | C ₂ H ₅ OH | 1,3611 | 23,1 | 22,4 | 21,6 | 20,7 | 19,9 | — |
| 1-Пропанол | C ₃ H ₇ OH | 1,3854 | 24,5 | 23,7 | 22,9 | 22,2 | 21,4 | 20,6 |
| 2-Пропанол | C ₂ H ₄ ОНСН ₃ | 1,3776 | 22,1 | 21,3 | 20,5 | 19,7 | 19,0 | 18,2 |
| 1-Бутанол | C ₄ H ₉ OH | 1,3993 | 25,4 | 24,6 | 23,8 | 23,0 | 22,1 | 21,3 |
| 1-Пентанол | C ₅ H ₁₁ OH | 1,4101 | 26,7 | 25,8 | 24,9 | 24,0 | 23,2 | 22,3 |
| 2-Пентанол | C ₂ H ₄ ОНС ₃ H ₇ | 1,4127 | 25,0 | 24,0 | 23,0 | 22,0 | 21,0 | 20,0 |
| 1-Гексанол | C ₆ H ₁₃ OH | 1,4133 | 27,0 | 26,2 | 25,4 | 24,6 | 23,8 | 23,0 |
| Гексан | C ₆ H ₁₄ | 1,3751 | 19,5 | 18,4 | 17,4 | 16,3 | 15,3 | 14,26 |
| Гептан | C ₇ H ₁₆ | 1,3876 | 21,3 | 20,3 | 19,3 | 18,3 | 17,4 | — |
| Октан | C ₈ H ₁₈ | 1,3975 | 22,7 | 21,8 | 20,8 | 19,8 | 18,8 | — |
| Бензол | C ₆ H ₆ | 1,5011 | 30,2 | 28,9 | 27,5 | 26,1 | 24,9 | — |
| Толуол | C ₇ H ₈ | 1,4969 | 29,7 | 28,5 | 27,3 | 26,1 | 25,0 | — |
| Хлорбензол | C ₆ H ₅ Cl | 1,5248 | 34,8 | 33,6 | 32,4 | 31,2 | 30,0 | — |
| Бромбензол | C ₆ H ₅ Br | 1,5601 | 37,0 | 35,8 | 34,7 | 33,5 | 32,3 | 31,1 |
| Нитробензол | C ₆ H ₅ O ₂ N | 1,5524 | 45,2 | 44,0 | 42,7 | 41,5 | 40,2 | 39,0 |
| Анилин | C ₆ H ₅ NH ₂ | 1,5861 | 44,4 | 43,3 | 42,2 | 41,2 | 40,1 | 40,1 |
| Ацетон | CH ₃ COCH ₃ | 1,3591 | 25,0 | 24,0 | 22,9 | 21,8 | 20,7 | 19,6 |
| Хлороформ | CHCl ₃ | 1,4486 (при 15°C) | 28,5 | 27,3 | 26,0 | 24,7 | 23,4 | — |

| | | | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------------|--------|------|------|------|------|------|------|
| Цетилхлористый углерод | CCl ₄ | 1,4630 | 28,1 | 27,0 | 25,8 | 24,6 | 23,4 | 22,2 |
| Муравьиная кислота | HCOOH | 1,3714 | 38,8 | 37,6 | 36,5 | 35,5 | 34,4 | – |
| Уксусная кислота | CH ₃ COOH | 1,3718 | 28,8 | 27,8 | 26,8 | 25,8 | 24,8 | – |
| Этиленгликоль | CH ₂ OHCH ₂ OH | 1,4318 | 49,3 | 48,4 | 47,5 | 46,7 | 45,8 | 44,9 |

Таблица 3. *Динамическая вязкость некоторых органических жидкостей при различной температуре*

| Жидкость | Динамическая вязкость, мПа·с | | | | | | | |
|------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| | 10°C | 20°C | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C | | |
| Метанол | 0,69 | 0,597 | 0,510 | 0,450 | 0,396 | 0,350 | | |
| Этанол | 1,466 | 1,200 | 1,003 | 0,834 | 0,702 | 0,592 | | |
| 1-Пропанол | 2,897 | 2,234 | 1,750 | 1,400 | 1,129 | 0,921 | | |
| 2-Пропанол | 3,260 | 2,390 | 1,770 | 1,330 | 1,030 | 0,800 | | |
| 1-Бутанол | 3,870 | 2,950 | 2,280 | 1,780 | 1,410 | 1,133 | | |
| Гексан | 0,343 | 0,307 | 0,290 | 0,253 | 0,248 | 0,222 | | |
| Гептан | – | 0,414 | 0,373 | 0,338 | 0,308 | 0,281 | | |
| Октан | – | 0,622 | 0,546 | 0,486 | 0,435 | 0,392 | | |
| Бензол | – | 0,755 | 0,652 | 0,559 | 0,503 | 0,436 | | |
| Толуол | 0,667 | 0,584 | 0,517 | 0,469 | 0,425 | 0,381 | | |
| Хлорбензол | 0,915 | 0,802 | 0,708 | 0,635 | 0,573 | 0,520 | | |
| Бромбензол | 1,310 | 1,130 | 0,990 | 0,890 | 0,790 | 0,720 | | |
| Нитробензол | 2,483 | 2,034 | 1,682 | 1,438 | 1,251 | 1,094 | | |
| Анилин | 6,460 | 4,400 | 3,200 | 2,350 | 1,821 | 1,520 | | |
| Ацетон | 0,361 | 0,325 | 0,296 | 0,271 | 0,249 | 0,228 | | |
| Хлороформ | 0,630 | 0,570 | 0,514 | 0,466 | 0,426 | 0,390 | | |
| Уксусная кислота | 1,450 | 1,210 | 1,040 | 0,900 | 0,790 | 0,700 | | |

Таблица 4. Плотность некоторых органических жидкостей при различной температуре

| Жидкость | Плотность, кг/м ³ | | | | | |
|------------------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 10°C | 20°C | 25°C | 30°C | 40°C | 50°C |
| Метанол | 800,8 | 791,5 | 787,0 | 782,5 | 774,0 | 765,0 |
| Этанол | 797,9 | 789,3 | 785,2 | 781,0 | 772,2 | 763,2 |
| 1-Пропанол | 811,0 | 804,0 | 800,5 | 797,0 | 787,5 | 780,0 |
| 2-Пропанол | — | 785,1 | 780,0 | — | 768,0 | — |
| 1-Бутанол | 817,1 | 808,6 | 805,3 | 802,0 | — | — |
| Гексан | 668,4 | 659,5 | 655,0 | 650,5 | 641,2 | 631,8 |
| Гептан | 692,0 | 683,6 | 679,1 | 675,1 | 666,5 | 657,9 |
| Октан | 710,2 | 702,2 | 698,2 | 694,2 | 686,0 | 677,8 |
| Бензол | 889,5 | 879,0 | 873,75 | 868,5 | 857,6 | 846,6 |
| Толуол | 878,2 | 867,0 | 862,5 | 858,0 | 848,3 | 838,8 |
| Хлорбензол | 1117,1 | 1106,2 | 1100,8 | 1095,4 | 1084,0 | 1074,2 |
| Бромбензол | 1508,3 | 1494,8 | 1488,2 | 1481,5 | 1468,2 | 1454,6 |
| Нитробензол | 1213,1 | 1203,3 | 1198,5 | 1193,6 | 1183,7 | 1174,0 |
| Анилин | 1030,3 | 1021,8 | 1017,5 | 1013,1 | 1004,5 | 995,8 |
| Ацетон | 801,4 | 790,5 | 784,9 | 779,3 | 768,2 | 756,0 |
| Хлороформ | 1507,7 | 1489,0 | 1479,8 | 1470,6 | 1450,9 | 1433,4 |
| Уксусная кислота | 1059,3 | 1049,1 | 1044,2 | 1039,2 | 1028,2 | 1017,5 |
| | | | | | | 1006,0 |

Таблица 5. *Давление насыщенного пара некоторых жидкостей при различной температуре*

| Жидкость | Давление насыщенного пара, Па | | | | |
|--------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Анилин | 27 | 61 | 128 | 252 | 473 |
| Бензол | 6076 | 10 034 | 15 920 | 24 382 | 36 186 |
| Вода | 1220 | 2338 | 4240 | 7360 | 12 300 |
| Гексан | 10 100 | 16 176 | 24 966 | 37 287 | 54 085 |
| Гептан | 2745 | 4727 | 7788 | 12 342 | 18 896 |
| Метанол | 9775 | 16 270 | 26 188 | 40 887 | 62 100 |
| Муравьиная кислота | 2733 | 4582 | 7423 | 11 660 | 17 811 |
| Октан | 764 | 1402 | 2459 | 4139 | 6716 |
| Толуол | 1657 | 2912 | 4891 | 7892 | 12 289 |
| Уксусная кислота | 857 | 1569 | 2761 | 4684 | 7691 |
| Хлорбензол | 656 | 1209 | 2117 | 3550 | 5724 |
| Хлороформ | 13 214 | 20 878 | 31 835 | 47 033 | 67 554 |
| Циклогексан | 6333 | 10 330 | 16 225 | 24 625 | 36 237 |
| Четыреххлористый углерод | 7626 | 12 285 | 19 078 | 28 676 | 41 866 |

Таблица 6. *Поверхностное натяжение (σ) некоторых органических жидкостей на границе с воздухом и водой при 20°С*

| Жидкость | Формула | На границе с воздухом | На границе с водой | |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|
| | | σ , мДж/м ² | $d\sigma/dT$, мДж/(м ² ·К) | σ , мДж/м ² |
| Четыреххлористый углерод | CCl ₄ | 27,0 | 0,122 | 45,0 |
| Хлороформ | CHCl ₃ | 27,3 | 0,129 | 31,6 |
| Гексан | C ₆ H ₁₄ | 18,4 | 0,104 | 50,8 |
| Гептан | C ₇ H ₁₆ | 20,3 | 0,101 | 51,2 |
| Октан | C ₈ H ₁₈ | 21,8 | 0,098 | 51,7 |
| Додекан | C ₁₂ H ₂₆ | 25,5 | 0,088 | 52,9 |
| 1-Гексен | C ₆ H ₁₂ | 18,5 | 0,103 | 46,0 |
| 1-Октен | C ₈ H ₁₆ | 21,4 | 0,087 | 46,9 |
| Гексано́л | C ₆ H ₁₃ OH | 26,2 | 0,080 | 7,0 |
| Октано́л | C ₈ H ₁₇ OH | 27,5 | 0,080 | 9,0 |
| Бензол | C ₆ H ₆ | 28,9 | 0,137 | 35,0 |
| Толуол | C ₆ H ₅ CH ₃ | 28,5 | 0,120 | 36,2 |
| Этилбензол | C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ | 29,0 | 0,113 | 38,4 |
| Бутилбензол | C ₆ H ₅ C ₄ H ₉ | 29,3 | 0,102 | 41,4 |

| | | | | |
|-------------------|--------------------|------|-------|------|
| Анилин | C_6H_7N | 42,7 | 0,109 | 5,8 |
| Нитробензол | $C_6H_5O_2N$ | 44,0 | 0,116 | 25,7 |
| Хлорбензол | C_6H_5Cl | 33,6 | 0,119 | 38,1 |
| Бромбензол | C_6H_5Br | 35,8 | 0,116 | 39,3 |
| Иодбензол | C_6H_5I | 39,3 | 0,112 | 41,5 |
| Олеиновая кислота | $C_{17}H_{33}COOH$ | 32,8 | — | 15,7 |

Таблица 7. Числа ГЛБ различных ПАВ

| ПАВ | ГЛБ | ПАВ | ГЛБ |
|----------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------|------|
| Монолаурат ангидросорбита (Спан 20) | 8,6 | Оксиэтилированный моноолеат ангидросорбита (Твин 80) | 15,0 |
| Монопальмитат ангидросорбита (Спан 40) | 6,7 | Оксиэтилированный тристеарат ангидросорбита (Твин 65) | 10,5 |
| Триолеат ангидросорбита (Спан 85) | 1,8 | Оксиэтилированный триолеат ангидросорбита (Твин 85) | 11,0 |
| Глицеринмоноостеарат (Тегин) | 5,5 | Оксиэтилированный алкилфенол (Игепаль) | 12,8 |
| Оксиэтилированный монолаурат ангидросорбита (Твин 20) | 16,7 | Оксиэтилированное растительное масло (Эмульфор) | 13,3 |
| Оксиэтилированный монопальмитат ангидросорбита (Твин 40) | 15,6 | Оксиэтилированное таловое масло (Ренекс 20) | 13,5 |
| Оксиэтилированный моноостеарат ангидросорбита (Твин 60) | 14,9 | Оксиэтилированный изооктилфенол (Тритон X-100) | 14,0 |

Таблица 8. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхностно-активных веществ в водных растворах

| ПАВ | Формула | ККМ, ммоль/л |
|---------------------|------------------|--------------|
| Анионные ПАВ | | |
| Деканоат натрия | $C_9H_{19}COONa$ | 95,0 |
| Деканоат калия | $C_9H_{19}COOK$ | 100 |

| | | |
|-------------------------------|----------------------------|------|
| Додеканоат натрия | $C_{11}H_{23}COONa$ | 25,0 |
| Миристат натрия | $C_{13}H_{27}COONa$ | 6,9 |
| Олеат натрия | $C_{17}H_{33}COONa$ | 1,1 |
| Октилсульфат натрия | $C_8H_{17}OSO_3Na$ | 133 |
| Децилсульфат натрия | $C_{10}H_{21}OSO_3Na$ | 33,3 |
| Додecilсульфат натрия | $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ | 8,3 |
| Додecilсульфат калия | $C_{12}H_{25}OSO_3K$ | 6,7 |
| Додecilсульфат рубидия | $C_{12}H_{25}OSO_3Rb$ | 5,9 |
| Тетрадецилсульфат натрия | $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ | 2,1 |
| Гексадецилсульфат натрия | $C_{16}H_{33}OSO_3Na$ | 0,5 |
| Октадецилсульфат натрия | $C_{18}H_{37}OSO_3Na$ | 0,2 |
| Децилсульфонат натрия | $C_{10}H_{21}SO_3Na$ | 40,0 |
| Додecilбензолсульфонат натрия | $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ | 1,2 |

Катионные ПАВ

| | | |
|----------------------------------|------------------------------|-----------|
| Додecilаммонийхлорид | $[C_{12}H_{25}NH_3]Cl$ | 15,0 |
| Тетрадециламмонийхлорид | $[C_{14}H_{29}NH_3]Cl$ | 2,80 |
| Додecilметиламмонийхлорид | $[C_{12}H_{25}NH_2(CH_3)]Cl$ | 15,0 |
| Додecilдиметиламмоний хлорид | $[C_{12}H_{25}NH(CH_3)_2]Cl$ | 16,0 |
| Додecilтриметиламмоний хлорид | $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Cl$ | 20,0 |
| Додecilтриметиламмоний бромид | $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Br$ | 12,5 |
| Тетрадецилтриметиламмоний бромид | $[C_{14}H_{29}N(CH_3)_3]Br$ | 3,60 |
| Октадецилтриметиламмоний бромид | $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]Br$ | 0,30 |
| Додecilпиридиний хлорид | $[C_{12}H_{25}NC_5H_5]Cl$ | 15,0 |
| Додecilпиридиний бромид | $[C_{12}H_{25}NC_5H_5]Br$ | 11,0÷12,0 |
| Тетрадецилпиридиний бромид | $[C_{14}H_{29}NC_5H_5]Br$ | 3,0 |

Неионогенные ПАВ

| | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|------|
| (4) Оксигетилированный додеканол | $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4OH$ | 0,04 |
| (6) Оксигетилированный ундеканол | $C_{11}H_{23}(OC_2H_4)_6OH$ | 0,30 |
| (6) Оксигетилированный додеканол | $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$ | 0,07 |
| (8) Оксигетилированный деканол | $C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_8OH$ | 1,0 |
| (8) Оксигетилированный додеканол | $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$ | 0,07 |
| (8) Оксигетилированный тетрадеканол | $C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_8OH$ | 0,01 |
| (9) Оксигетилированный додеканол | $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$ | 0,09 |
| (9) Оксигетилированный тетрадеканол | $C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_9OH$ | 0,01 |
| (12) Оксигетилированный додеканол | $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$ | 0,14 |

| | | |
|----------------------------------------|---------------------------------------|------|
| (3) Оксиэтилированный изооктилфенол | $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_3OH$ | 0,11 |
| (5) Оксиэтилированный изооктилфенол | $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_5OH$ | 0,13 |
| (7) Оксиэтилированный изооктилфенол | $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_7OH$ | 0,18 |
| Тритон X-100 | $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9+10}OH$ | 0,9 |
| Синтамин ДТ-18 | $C_{10+13}H_{21+27}N(OC_2H_4)_{18}OH$ | 0,58 |
| Оксамин Л-15 | $C_{10+12}H_{21+25}N(OC_2H_4)_{15}OH$ | 60,0 |

Амфолитные ПАВ

| | | |
|-------------------------------------------|---------------------------------|------|
| Додецилдиметиламиноуксусная кислота | $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2CH_2COOH$ | 1,8 |
| Тетрадецилдиметиламиноуксусная кислота | $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2COOH$ | 0,18 |
| Гексадецилдиметиламоноуксусная кислота | $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2CH_2COOH$ | 0,02 |

Таблица 9. Критические концентрации мицеллообразования ПАВ (ККМ) в водных растворах в присутствии электролитов

| ПАВ | Электролит | Концентрация электролита, моль/л | ККМ, ммоль/л |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|-----------------|
| Деканоат калия | KCl | 0,01 | 95,0 |
| | KCl | 0,04 | 88,5 |
| | KCl | 0,1 | 73,0 |
| | KCl | 0,4 | 43,0 |
| Октилсульфат натрия | NaCl | 0,01 | 120 |
| | NaCl | 0,1 | 102 |
| | NaCl | 1,0 | 34,4 |
| Додецилсульфат натрия | NaCl | 0,01 | 5,6 |
| | NaCl | 0,1 | 1,5 |
| | NaI | 0,01 | 5,6 |
| | NaI | 0,1 | 1,4 |
| Децилсульфонат натрия | NaCl | 0,005 | 38,2 |
| | NaCl | 0,05 | 29,3 |
| | Na ₂ SO ₄ | 0,004 | 37,2 |
| | Na ₂ SO ₄ | 0,04 | 27,3 |
| Додециламмоний хлорид | KCl | 0,005 | 13,5 |
| | KCl | 0,05 | 6,1 |
| | KCl | 0,5 | 0,7 |
| | NaNO ₃ | 0,001 | 14,0 |

| | | | |
|----------------------------|-------------------|------|-----|
| | NaNO ₃ | 0,01 | 7,6 |
| Додецилпиридиний бромид | KBr | 0,02 | 7,2 |
| | KBr | 0,06 | 4,0 |
| | KBr | 0,1 | 2,7 |
| | LiBr | 0,06 | 4,0 |
| | RbBr | 0,06 | 3,3 |

Таблица 10. *Мицеллярная масса (M_m) и число ассоциации (t) различных ПАВ в воде*

| ПАВ | M_m , кг/моль | t |
|---------------------------------------------------------|-----------------|------|
| Децилсульфат натрия | 13,0 | 50 |
| Додецилсульфат натрия | 17,8 | 62 |
| Додецилсульфонат натрия | 24,7 | 54 |
| Лаурат калия | 11,9 | 50 |
| Додецилбензолсульфонат натрия | 8,2 | 24 |
| Додециламмонийхлорид | 12,3 | 55,5 |
| Додецилтриметиламмонийхлорид | 18,6 | 64 |
| Додециловый эфир нонаэтиленгликоля | 38,5 | 63 |
| Додециловый эфир додекаэтиленгликоля | 32,0 | 45 |
| Диоктилсульфосукцинат натрия | 7,2 | 16 |
| Тритон X-100 [(9,10) оксиэтилированный изеокилфенол] | 90,0 | 140 |
| Метоксиоктаоксиэтилендециловый эфир | 43,1 | 83 |
| Цетилтриметиламмонийбромид | 26,1 | 72 |

Таблица 11. *Константа Гамакера (A^*) для неорганических веществ в различных средах*

| Дисперсная фаза | $A^* \cdot 10^{20}$, Дж | | Дисперсная фаза | $A^* \cdot 10^{20}$, Дж | |
|--------------------------------|--------------------------|---------|-------------------------------|--------------------------|---------|
| | Вода | Додекан | | Вода | Додекан |
| AgI | 3,1÷4,4 | – | TiO ₂ | 5,3÷6,0 | 5,7 |
| Al ₂ O ₃ | 3,3÷5,5 | 5,3 | Y ₂ O ₃ | 3,0÷4,0 | 4,0 |
| CaCO ₃ | 1,0÷1,5 | – | ZnO | 2,0 | – |
| CdS | 3,5 | – | ZnS | 4,8÷5,7 | – |
| CsI | 1,2 | – | ZrO ₂ | 8,8 | 8,8 |
| Fe(OH) ₃ | 17,7÷20,0 | – | Углерод (алмаз) | 13,8 | – |
| MgO | 2,2 | 3,2 | Углерод (графит) | 3,7 | – |
| PbS | 5,0 | – | Au | 20,5÷36,5 | – |
| SiO ₂ | 0,5÷1,1 | 0,8 | Слюда | 1,2÷2,0 | – |

Таблица 12. *Константа Гамакера (A^*) для органических веществ в воде*

| Дисперсная фаза | $A^* \cdot 10^{21}$, Дж | Дисперсная фаза | $A^* \cdot 10^{21}$, Дж |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| Пентан | 4,3 | Полиэтилен | 4,0 |
| Гексан | 4,1 | Полиэфир | 4,1 |
| Гептан | 3,9 | Полистирол | 3,5÷13,8 |
| Декан | 5,6 | Политетрафторэтилен | 5,3 |
| Бензол | 0,4 | Полиметилметакрилат | 1,5 |
| Стеариновая кислота | 0,8 | Поливинилацетат | 5,4 |

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров В. В. Коллоидная химия. – М. : ДеЛи плюс, 2015. – 246 с.
2. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – 3-е изд., стер., испр. Перепеч. с изд. 1989 г. – М. : ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.
3. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. – 7-е изд., испр. и доп. – М. : Юрайт, 2014. – 444 с.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб. : Лань, 2010. – 416 с.
5. Русанов А. И. Лекции по термодинамике поверхностей. – СПб. : Лань, 2013. – 240 с.
6. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел : пер. с англ. / под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей : пер. с англ. / под ред. З. М. Зорина и В. М. Муллера. – М. : Мир, 1979. – 588 с.
8. Русанов А. И., Щёкин А. К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – 2-е изд., доп. – СПб. : Лань, 2016. – 612 с.
9. Израелашвили Д. Межмолекулярные и поверхностные силы : пер. с англ. / под ред. И. В. Яминского. – М. : Научный мир, 2011. – 456 с.
10. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. – М. : Колосс, 2003. – 312 с.
11. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. – М. : Техносфера, 2016. – 384 с.

*Виктор Васильевич НАЗАРОВ,
Александр Сергеевич ГРОДСКИЙ,
Надежда Антоновна ШАБАНОВА,
Наталья Николаевна ГАВРИЛОВА,
Ирина Александровна БЕЛОВА,
Ольга Викторовна ЖИЛИНА,
Карина Игоревна КИЕНСКАЯ,
Александр Филиппович КРИВОЩЕПОВ*

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ПРАКТИКУМ И ЗАДАЧНИК

Под редакцией
профессора В. В. Назарова и доцента А. С. Гродского

Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 08.10.18.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 27,00. Тираж 100 экз.

Заказ № 543-18.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги,
достаточно обратиться в любую из торговых компаний
Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД»

РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, 1

тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82

тел./факс: (812) 412-54-93

e-mail: trade@lanbook.ru

ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС»

109387, Москва, ул. Летняя, д. 6

тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30

e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ»

350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1

тел.: (861) 274-10-35

e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5

<http://globalf5.com/>



**ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНАЯ
ЛИТЕРАТУРА
ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ**

Мы издаем новые
и ставшие классическими учебники
и учебные пособия по общим
и общепрофессиональным
направлениям подготовки.

Большая часть литературы
издательства «ЛАНЬ»
рекомендована Министерством образования
и науки РФ и используется вузами
в качестве обязательной.

Мы активно сотрудничаем
с представителями высшей школы,
научно-методическими советами
Министерства образования и науки РФ,
УМО по различным направлениям
и специальностям по вопросам грифования,
рецензирования учебной литературы
и формирования перспективных планов издательства.

Наши адреса и телефоны:

РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1
(812) 336-25-09, 412-92-72
www.lanbook.com