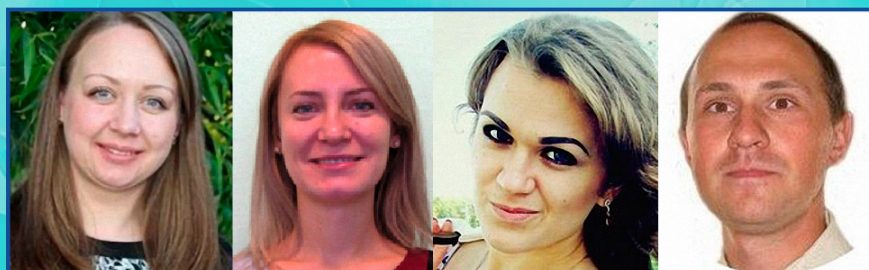


Богдан Е.О.
Великанова И.А.
Гордейко С.А.
Болвако А.К.



Поверхностные явления и дисперсные системы

*Сборник примеров
и задач*



Минск 2020

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением по химико-технологическому
образованию в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
по химико-технологическим специальностям*

Минск 2020

УДК 544.77(076.1)

ББК 24.6я73

П42

Авторы:

Е. О. Богдан, И. А. Великанова, С. А. Гордейко, А. К. Болвако

Рецензенты:

кафедра общей химии учреждения образования
«Белорусский государственный медицинский университет»
(кандидат биологических наук, доцент,
заведующий кафедрой *В. В. Хрусталева*);
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии
учреждения образования «Белорусский государственный
аграрный технический университет» *С. В. Слонская*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Поверхностные явления и дисперсные системы. Сбор-
П42 **ник примеров и задач** : учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических специальностей / Е. О. Богдан [и др.]. – Минск : БГТУ, 2020. – 112 с.
ISBN 978-985-530-825-7.

В сборнике приведены краткие теоретические сведения, основные формулы для расчетов, примеры решения типовых задач и расчетные задачи различного уровня сложности по основным разделам курса «Поверхностные явления и дисперсные системы», «Физическая и коллоидная химия», в том числе многовариантные задачи.

Сборник предназначен для студентов химико-технологических специальностей.

УДК 544.77(076.1)

ББК 24.6я73

ISBN 978-985-530-825-7 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2020
© Богдан Е. О., Великанова И. А.,
Гордейко С. А., Болвако А. К., 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Поверхностные явления и дисперсные системы» занимает важное место в системе подготовки специалистов для разных областей промышленности.

Инженеры-химики-технологи сталкиваются с дисперсными системами практически на всех стадиях технологического процесса: при измельчении сырья и промежуточных продуктов, флотации, фильтрации, брикетировании, спекании, гранулировании и др. Важную роль в различных областях человеческой деятельности играют также и поверхностные явления, такие как адсорбция и адгезия, смачивание и капиллярные явления, коагуляция и флокуляция. Поэтому знание закономерностей протекания явлений в дисперсных системах, способов получения, стабилизации и разрушения этих систем, а также их свойств необходимо для эффективного управления технологическими процессами, для получения материалов и изделий с заданными физико-химическими свойствами, а также при решении проблем по охране окружающей среды.

Одной из важнейших задач дисциплины является приобретение студентами навыка применять теоретические знания для практических целей, использовать наборы экспериментальных данных для построения соответствующих графических зависимостей, правильно оперировать размерностями и делать выводы на основании полученных результатов.

В основу настоящего пособия вошли задачи из сборника [1], изданий [2–8], а также задачи, составленные авторами. Часть задач и примеров решения, взятых из источников, переработана, значительная часть – оригинальна. Авторы стремились, чтобы основные вопросы учебной дисциплины нашли отражение в соответствующих задачах.

Сборник состоит из трех разделов, содержащих более 180 задач различного уровня сложности, а также 7 многовариантных задач. В начале каждого раздела приведен краткий теоретический материал, основные формулы для расчетов, а также примеры

решения типовых задач. Далее по каждому разделу представлены задачи для самостоятельного решения. В конце издания приведены ответы к задачам.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов химико-технологических специальностей и соответствует образовательным стандартам и учебным программам учреждений высшего образования по учебным дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Физическая и коллоидная химия». Сборник может использоваться для организации аудиторной и контролируемой самостоятельной работы студентов.

Материалы настоящего пособия используются в электронных курсах «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Физическая и коллоидная химия» в системе дистанционного обучения БГТУ для организации управляемой самостоятельной работы студентов.

1

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсная система – это гетерогенная система, состоящая из двух и более фаз, одна из которых раздроблена (дисперсная фаза) и распределена во второй сплошной фазе (дисперсионная среда).

Для количественной характеристики раздробленности дисперсных систем используются такие понятия, как дисперсность D и удельная поверхность $S_{\text{уд}}$.

Величина **дисперсности** связана с характеристическим размером частиц a системы соотношением

$$D = \frac{1}{a}. \quad (1)$$

Эффективный размер сферических частиц численно равен их диаметру d , кубических – длине ребра куба l и т. д.

Удельная поверхность – это площадь, которую имеет единица массы или единица объема дисперсной фазы:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{m}, \quad (2)$$

или

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{V}, \quad (3)$$

где $S_{\text{общ}}$ – площадь поверхности частиц дисперсной фазы, м^2 ; m – масса частиц дисперсной фазы, г или кг; V – объем частиц дисперсной фазы, м^3 .

Как следует из формул (2), (3), удельная поверхность может измеряться в следующих единицах: $\text{м}^2/\text{г}$, $\text{м}^2/\text{кг}$ или $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Установим взаимосвязь между средним радиусом частиц r и удельной поверхностью $S_{\text{уд}}$ для монодисперсной системы,

содержащей N сферических частиц плотностью ρ , диаметром d и массой m каждая.

Массу всех сферических частиц системы и площадь поверхности частиц дисперсной фазы можно рассчитать по следующим формулам:

$$m = \rho \cdot V_{\text{част}} \cdot N, \quad (4)$$

$$S_{\text{общ}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N. \quad (5)$$

Объем одной сферической частицы можно найти по формуле

$$V_{\text{част}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3. \quad (6)$$

Подставив (4)–(6) в формулу (2), получим выражение для расчета удельной поверхности частиц дисперсной фазы *сферической формы*:

$$\begin{aligned} S_{\text{уд}} &= \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N}{\rho \cdot V_{\text{част}} \cdot N} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N}{\rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N} = \\ &= \frac{3}{\rho \cdot r} = \frac{6}{\rho \cdot d}. \end{aligned} \quad (7)$$

Для систем с кубической формой частиц массу частиц и площадь поверхности частиц дисперсной фазы можно вычислить по следующим формулам:

$$m = \rho \cdot V_{\text{част}} \cdot N, \quad (8)$$

$$S_{\text{общ}} = 6 \cdot l^2 \cdot N. \quad (9)$$

Учитывая, что объем частиц $V_{\text{част}} = l^3$, и подставив (8) и (9) в формулу (3), получим выражение для расчета удельной поверхности частиц дисперсной фазы *кубической формы*:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6 \cdot l^2 \cdot N}{\rho \cdot V_{\text{част}} \cdot N} = \frac{6 \cdot l^2 \cdot N}{\rho \cdot l^3 \cdot N} = \frac{6}{\rho \cdot l}. \quad (10)$$

Из формул (1), (7) и (10) видно, что чем меньше размер частиц дисперсной фазы, тем выше их дисперсность и удельная поверхность.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите площадь поверхности частиц, если в результате дробления 1 г серы получили частицы:

а) кубической формы с длиной ребра, равной $1 \cdot 10^{-5}$ см;

б) сферической формы с диаметром $2 \cdot 10^{-6}$ см.

Плотность серы равна 2070 кг/м^3 .

Решение. А. Удельную поверхность частиц серы кубической формы рассчитаем по формуле (10):

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{\rho \cdot l} = \frac{6}{2070 \cdot 1 \cdot 10^{-7}} = 28\,985,5 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Из формулы (2) выразим площадь поверхности частиц серы:

$$S_{\text{общ}} = S_{\text{уд}} \cdot m = 28\,985,5 \cdot 0,001 = 28,99 \text{ м}^2.$$

Б. Удельную поверхность частиц серы сферической формы вычислим по формуле (7):

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{\rho \cdot d} = \frac{6}{2070 \cdot 2 \cdot 10^{-8}} = 144\,927,5 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Из формулы (2) выразим площадь поверхности частиц серы:

$$S_{\text{общ}} = S_{\text{уд}} \cdot m = 144\,927,5 \cdot 0,001 = 144,93 \text{ м}^2.$$

Задача 2. Определите, сколько частиц кубической формы с длиной ребра $4 \cdot 10^{-6}$ м может получиться из $1 \cdot 10^{-4}$ кг серебра при дроблении. Плотность серебра равна $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Рассчитаем объем одной частицы серебра кубической формы:

$$V_{\text{част}} = l^3 = (4 \cdot 10^{-6})^3 = 6,4 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{част}.$$

Найдем массу одной частицы серебра:

$$m_{\text{част}} = V_{\text{част}} \cdot \rho = 6,4 \cdot 10^{-17} \cdot 10,5 \cdot 10^3 = 6,72 \cdot 10^{-13} \text{ кг/част}.$$

Определим число частиц, которое получится при дроблении $1 \cdot 10^{-4}$ кг серебра:

$$N = \frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{част}}} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{6,72 \cdot 10^{-13}} = 1,49 \cdot 10^8 \text{ част}.$$

Задачи

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

2. Частицы золота кубической формы имеют дисперсность $1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Масса частиц золота составляет 0,3 г. Определите число частиц золота в системе и их удельную поверхность, если плотность золота равна $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3. Найдите площадь поверхности сферических частиц угля, если их средний радиус составляет $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Масса угля равна 5 кг, а его плотность составляет 1800 кг/м^3 .

4. Вычислите число частиц, образующихся при дроблении 1 кг угля. Примите, что полученные частицы имеют сферическую форму и их средний диаметр равен $8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Плотность угля составляет 1800 кг/м^3 . Рассчитайте площадь поверхности всех частиц угля.

5. Массовая доля бензола в прямой эмульсии равна 25 мас. %. Дисперсность эмульсии составляет 2 мкм^{-1} . Определите число сферических капель бензола, содержащихся в 0,2 кг данной эмульсии при температуре 313 К. Плотность бензола при этой температуре равна 868 кг/м^3 .

6. Вычислите количество частиц, которое образуется при дроблении 2 г платины на правильные кубики с длиной ребра $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Плотность платины составляет $21,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Найдите площадь поверхности всех частиц платины.

7. Допуская, что в коллоидном растворе золота каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, рассчитайте:

а) число частиц золота в 200 г коллоидного раствора с концентрацией 60 мас. %;

б) площадь поверхности частиц золота и их удельную поверхность.

Плотность золота равна $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

8. Определите дисперсность и удельную поверхность суспензии каолина, если средний диаметр частиц каолина составляет $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. При расчетах примите, что плотность каолина равна $2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а форма частиц – сферическая.

9. Рассчитайте число частиц селена в суспензии, если их удельная поверхность составляет $5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Масса частиц селена

равна 3 г, а его плотность составляет $4,28 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Примите, что частицы селена имеют сферическую форму.

10. При приготовлении эмульсии масла в воде диаметр каплей при перемешивании в гомогенизаторе равен 4 мкм, а при ручном встряхивании составляет $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Во сколько раз удельная поверхность эмульсии масла, полученной первым способом, будет больше, чем эмульсии, полученной вторым способом?

11. Частицы золя ртути сферической формы имеют дисперсность $2 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Определите:

а) число частиц в 4 г золя ртути с концентрацией 40 мас. %;

б) площадь поверхности всех частиц ртути.

Плотность ртути равна $13,55 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

12. Частицы золота имеют дисперсность $1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Какой длины будет нить, если 1 г кубических частиц золота расположить друг за другом? Плотность золота составляет $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

13. Для дисперсной системы с дисперсной фазой (ДФ) и дисперсионной средой (ДСр) найдите:

а) дисперсность D ;

б) удельную поверхность $S_{\text{уд}}$;

в) площадь поверхности всех частиц $S_{\text{общ}}$;

г) число частиц N в дисперсной системе.

Для расчетов используйте данные, приведенные в табл. 1: масса частиц ДФ m , плотность частиц ДФ ρ , длина ребра куба l для частиц кубической формы, радиус r для частиц сферической формы.

Таблица 1

Варианты заданий для задачи 13

Вариант	ДФ / ДСр	Форма частиц	$r (l), \text{ м}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$m, \text{ кг}$
1	Сера / вода	Кубическая	$2 \cdot 10^{-8}$	2 070	1
2	Платина / вода	Кубическая	$4 \cdot 10^{-8}$	21 400	2
3	Пыль угольная / воздух	Сферическая	$8 \cdot 10^{-5}$	1 800	10
4	Бензол / вода	Сферическая	$8 \cdot 10^{-7}$	860	5
5	Ртуть / вода	Сферическая	$6 \cdot 10^{-8}$	13 550	4
6	Пыль мучная / воздух	Сферическая	$5 \cdot 10^{-5}$	820	8
7	Платина / вода	Кубическая	$9 \cdot 10^{-9}$	21 400	6
8	Серебро / вода	Кубическая	$4 \cdot 10^{-8}$	10 500	0,1
9	Вода / воздух	Сферическая	$2 \cdot 10^{-7}$	997	5
10	Сера / вода	Кубическая	$1 \cdot 10^{-7}$	2 070	3
11	Ртуть / воздух	Сферическая	$2 \cdot 10^{-7}$	13 550	0,5

Окончание табл. 1

Вариант	ДФ / ДСр	Форма частиц	r (l), м	ρ , кг/м ³	m , кг
12	Золото / вода	Кубическая	$4 \cdot 10^{-9}$	19 300	1
13	Ртуть / вода	Сферическая	$8 \cdot 10^{-8}$	13 550	2
14	Пудра сахарная / воздух	Сферическая	$6 \cdot 10^{-5}$	850	5
15	Толуол / вода	Сферическая	$2 \cdot 10^{-6}$	870	0,8
16	Серебро / вода	Кубическая	$5 \cdot 10^{-8}$	10 500	7
17	Камфара / вода	Сферическая	$1 \cdot 10^{-6}$	990	1
18	Пыль угольная / воздух	Кубическая	$6 \cdot 10^{-5}$	1 800	8
19	Золото / вода	Сферическая	$8 \cdot 10^{-9}$	19 300	2
20	Селен / вода	Сферическая	$2,8 \cdot 10^{-7}$	4 280	0,3

14. Длина ребра кубической частицы золота равна $1 \cdot 10^{-7}$ м, плотность золота составляет $19,3 \cdot 10^3$ кг/м³. Какой длины будет нить, если 50 г частиц золота расположить друг за другом?

Любая гетерогенная система состоит из двух или более фаз, между которыми существует граница раздела, называемая также межфазной поверхностью или, в случае, когда одна из фаз является газом, поверхностным слоем.

Поверхностные явления – это явления, протекающие самопроизвольно на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое. К поверхностным явлениям относят адсорбцию, смачивание, адгезию, капиллярные явления, которые широко используются в химической технологии либо сопровождают различные технологические процессы.

2.1. Поверхностная энергия.

Поверхностное натяжение.

Поверхностная активность

Поверхностный слой вследствие нескомпенсированности молекулярных сил обладает избыточной поверхностной энергией, мерой которой является *поверхностное натяжение*.

Для индивидуальных жидкостей поверхностное натяжение σ представляет собой удельную поверхностную энергию Гиббса, т. е. энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности при $P, T = \text{const}$:

$$\sigma = \frac{G}{S_{\text{общ}}}, \quad (11)$$

где σ – поверхностное натяжение, Дж/м²; G – поверхностная энергия Гиббса, Дж; $S_{\text{общ}}$ – площадь поверхности раздела фаз, м².

Рассмотрим границу раздела фаз «жидкость – газ», на которой возникает поверхностное натяжение в результате нескомпенсиро-

ванности межмолекулярных сил. На величину поверхностного натяжения наряду с другими факторами оказывает влияние природа растворенного вещества. Например, при добавлении к воде неорганических кислот, солей и оснований, которые полностью диссоциируют на ионы, наблюдается увеличение поверхностного натяжения растворителя. Такие вещества называются поверхностно-инактивными (ПИВ). Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-неактивными (ПНВ). Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными (ПАВ).

Молекулы ПАВ имеют дифильное строение, т. е. состоят из полярной и неполярной частей. Схематически такие молекулы изображают в виде $O-$, где O – полярная часть, $-$ – неполярная часть молекулы. Например, C_4H_9OH (бутанол) – поверхностно-активное вещество, молекула которого состоит из полярной части $-OH$ (O) и неполярной C_4H_9- ($-$).

Графическую зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации растворенного вещества C при $T = \text{const}$ называют изотермой поверхностного натяжения. Виды изотерм поверхностного натяжения водных растворов представлены на рис. 1.

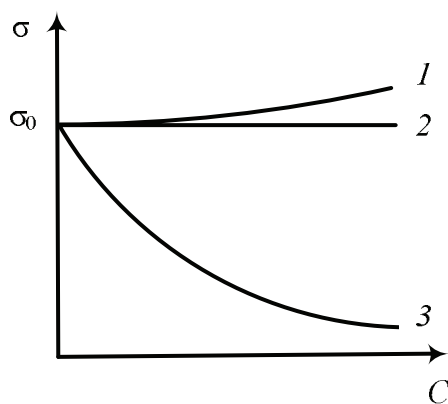


Рис. 1. Зависимость $\sigma = f(C)$ для водных растворов различных веществ:
1 – ПИВ; 2 – ПНВ; 3 – ПАВ

Зависимость $\sigma = f(C)$ для водных растворов ПАВ в области средних концентраций описывается **уравнением Шишковского**:

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + A \cdot C), \quad (12)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя на границе с воздухом, Дж/м²; B – постоянная для одного гомологического ряда ПАВ, величина которой определяется природой полярной части, Дж/м². Например, B будет являться постоянной величиной для C_2H_5OH и C_3H_7OH ; A – постоянная, численное значение которой возрастает при увеличении длины цепи углеводородного радикала, л/моль. Следовательно, A будет являться постоянной величиной для веществ C_2H_5OH и C_2H_5COOH ; C – концентрация растворенного вещества, моль/л.

Постоянная B рассчитывается по формуле

$$B = \frac{R \cdot T}{S_0 \cdot N_A}, \quad (13)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К); T – температура, К; S_0 – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, м²/молекулу; N_A – число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23}$ молекулы/моль.

Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя служит **поверхностная активность** g , Дж · л/(моль · м²):

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}. \quad (14)$$

Поверхностная активность связана с постоянными уравнения Шишковского выражением

$$g = A \cdot B. \quad (15)$$

Для растворов ПАВ в полярных растворителях при комнатной температуре выполняется **правило Траубе**: поверхностная активность ПАВ одного гомологического ряда при увеличении длины углеводородного радикала на группу $(-CH_2-)$ возрастает в 3,0–3,5 раза, в среднем в 3,2 раза:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2, \quad (16)$$

где n – число групп $(-CH_2-)$ в молекуле ПАВ.

Если длина углеводородных радикалов двух членов гомологического ряда различается на m групп $-CH_2-$, то вместо выражения (16) получаем:

$$\frac{g_{n+m}}{g_n} = 3,2^m. \quad (17)$$

Для растворов ПАВ одного гомологического ряда, имеющих одинаковое значение поверхностного натяжения, соотношение концентраций должно быть следующим:

$$\frac{C_n}{C_{n+m}} = 3,2^m. \quad (18)$$

Следует отметить, что формулы (16)–(18) справедливы в том случае, если растворителем является полярная жидкость и температура близка к комнатной.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите поверхностную энергию Гиббса сферических капель водяного тумана при 293 К, если их масса $m = 4$ г, дисперсность капель $D = 50 \text{ мкм}^{-1}$. Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом $\sigma_0 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, плотность воды $\rho = 998 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Используя уравнение (1), выразим диаметр капли водяного тумана:

$$d = \frac{1}{D} = \frac{1}{50 \cdot 10^6} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

По формуле (7) рассчитаем удельную поверхность:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{\rho \cdot d} = \frac{6}{998 \cdot 2 \cdot 10^{-8}} = 3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг.}$$

Выразим из уравнения (2) $S_{\text{общ}}$:

$$S_{\text{общ}} = S_{\text{уд}} \cdot m = 3 \cdot 10^5 \cdot 0,004 = 1200 \text{ м}^2.$$

Используя выражение (11), вычислим поверхностную энергию Гиббса:

$$\begin{aligned} G &= S_{\text{общ}} \cdot \sigma_0 = \\ &= 1200 \cdot 72,75 \cdot 10^{-3} = 87,30 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Задача 2. Массовая доля бензола в прямой эмульсии «бензол – вода» $\omega = 40$ мас. %. Дисперсность эмульсии $D = 3 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$. Плотность бензола $\rho = 879 \text{ кг/м}^3$, поверхностное натяжение на границе раздела фаз «бензол – вода» $\sigma = 35 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ при $T = 293 \text{ К}$. Определите число сферических капель бензола, содержащихся в 0,01 кг данной эмульсии, и их поверхностную энергию Гиббса.

Решение. Массу бензола, содержащегося в эмульсии, рассчитаем по формуле

$$m_{\text{вещества}} = m_{\text{эмульсии}} \cdot \omega = 0,01 \cdot 0,4 = 0,004 \text{ кг}.$$

Из уравнения (1) выразим диаметр капель эмульсии:

$$d = \frac{1}{D} = \frac{1}{3 \cdot 10^6} = 0,33 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Используя формулу (7), найдем $S_{\text{уд}}$:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6}{0,33 \cdot 10^{-6} \cdot 879} = 20\,684,66 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Общая поверхность капель бензола составит:

$$S_{\text{общ}} = S_{\text{уд}} \cdot m = 20\,684,66 \cdot 0,004 = 82,74 \text{ м}^2.$$

Поверхностную энергию Гиббса выразим из уравнения (11):

$$G = S_{\text{общ}} \cdot \sigma = 82,74 \cdot 35 \cdot 10^{-3} = 2,90 \text{ Дж}.$$

Из условия задачи известно, что капли бензола имеют сферическую форму, следовательно, массу одной капли бензола можно рассчитать по формуле

$$\begin{aligned} m_{\text{сферы}} &= V_{\text{сферы}} \cdot \rho = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \rho = \\ &= \frac{\pi \cdot d^3 \cdot \rho}{6}. \end{aligned} \quad (19)$$

Масса одной капли бензола составит:

$$m_{\text{сферы}} = \frac{3,14 \cdot (0,33 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 879}{6} = 1,65 \cdot 10^{-17} \text{ кг}.$$

Число сферических капель бензола в 0,01 кг эмульсии равно отношению массы бензола к массе одной капли бензола:

$$N = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{сферы}}} = \frac{0,004}{1,65 \cdot 10^{-17}} = 2,42 \cdot 10^{14} \text{ капель.}$$

Задача 3. Поверхностная активность масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ в водном растворе равна $0,29 \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{м}^2)$ при 283 К . Площадь, занимаемая одной молекулой $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ в поверхностном слое, $S_0 = 20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$. Используя величины S_0 и g , определите константы A и B уравнения Шишковского. По уравнению Шишковского рассчитайте поверхностное натяжение $0,1 \text{ М}$ водного раствора $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$. Поверхностное натяжение воды $\sigma_0 = 74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ при $T = 283 \text{ К}$.

Решение. Константу B уравнения Шишковского вычислим по формуле (13):

$$B = \frac{R \cdot T}{S_0 \cdot N_A} = \frac{8,314 \cdot 283}{20 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 19,54 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2.$$

Константу A уравнения Шишковского найдем из формулы (15):

$$A = \frac{g}{B} = \frac{0,29}{19,54 \cdot 10^{-3}} = 14,84 \text{ л}/\text{моль}.$$

Используя уравнение Шишковского (12), рассчитаем поверхностное натяжение $0,1 \text{ М}$ водного раствора масляной кислоты:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + A \cdot C) = 74,22 \cdot 10^{-3} - 19,54 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 14,84 \cdot 0,1) = \\ &= 56,44 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2. \end{aligned}$$

Задача 4. Ниже приведены экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения σ от концентрации C водного раствора уксусно-этилового эфира (ПАВ) при температуре 298 К .

C , ммоль/л	0	1,6	3,2	15,6	23,4	31,2	47,0
σ , мДж/м ²	71,96	71,48	71,00	67,89	66,20	64,69	62,00

Постройте изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ и графически определите величину поверхностной активности уксусно-этилового эфира в водном растворе при заданных условиях.

Решение. Построим изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ (рис. 2).

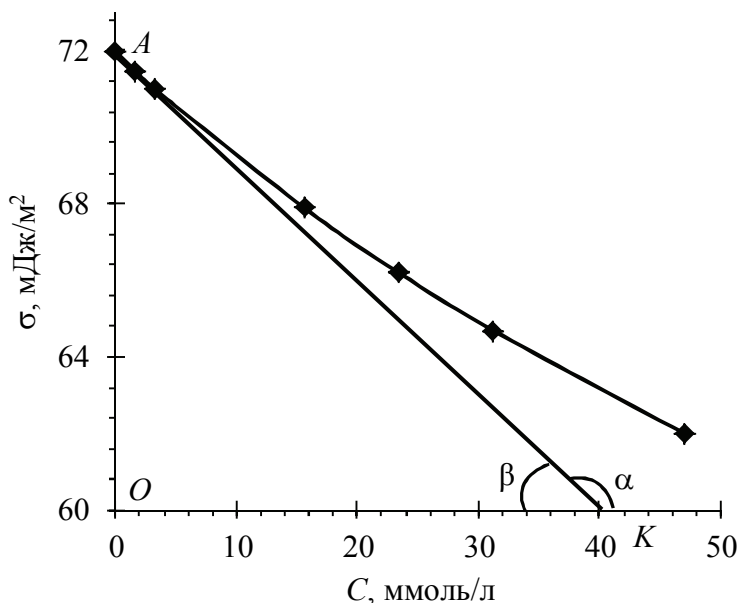


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора уксусно-этилового эфира

Поверхностная активность ПАВ вычисляется по уравнению (14). Чтобы оценить только влияние природы ПАВ на его способность понижать σ_0 и исключить влияние концентрации, производную $\frac{d\sigma}{dC}$ находят при $C \rightarrow 0$. Для графического определения g к изотерме поверхностного натяжения в точке A проводят касательную AK при значении концентрации $C = 0$. Тогда

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta = \frac{AO}{OK},$$

где α – угол наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс.

Рассчитаем поверхностную активность:

$$\begin{aligned} g &= \frac{(71,96 - 60,0) \cdot 10^{-3}}{(40,0 - 0) \cdot 10^{-3}} = \\ &= 0,30 \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль}). \end{aligned}$$

Задачи

1. Массовая доля бензола в прямой эмульсии «бензол – вода» равна 55 мас. %. Дисперсность эмульсии составляет 3 мкм^{-1} , а ее масса равна 5 г. При температуре 293 К плотность бензола составляет $0,879 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6-\text{H}_2\text{O}} = 35 \text{ мДж/м}^2$. Вычислите количество сферических капель бензола в этой эмульсии и их поверхностную энергию Гиббса.

2. Рассчитайте радиус сферических капель воды в дисперсной системе (тумане), если при температуре 283 К поверхностное натяжение воды на границе с воздухом составляет $74,22 \text{ мДж/м}^2$, плотность воды равна $999,7 \text{ кг/м}^3$. Масса капель воды в дисперсной системе составляет 0,15 кг, а их поверхностная энергия Гиббса равна 22 Дж.

3. Определите поверхностную энергию Гиббса капель водяного тумана массой 5 г при 293 К, если поверхностное натяжение воды на границе с воздухом составляет $72,75 \text{ мДж/м}^2$, а дисперсность системы – 60 мкм^{-1} . Плотность воды примите равной $0,998 \text{ г/см}^3$.

4. Для водного раствора пропионовой кислоты при температуре 283 К известны значения констант уравнения Шишковского $A = 4,6 \text{ л/моль}$ и $B = 19,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Вычислите поверхностное натяжение этого раствора при концентрации 0,5 моль/л. Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом равно $74,22 \text{ мДж/м}^2$.

5. При 298 К константы уравнения Шишковского для водного раствора валериановой кислоты равны: $A = 43,7 \text{ л/моль}$ и $B = 20,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. При какой концентрации поверхностное натяжение этого раствора составит $51,80 \text{ мДж/м}^2$, если поверхностное натяжение воды при данной температуре равно $71,96 \text{ мДж/м}^2$?

6. Используя значения констант уравнения Шишковского $B = 20,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ и $A = 13,6 \text{ л/моль}$, рассчитайте при 298 К поверхностное натяжение водных растворов масляной кислоты следующих концентраций: 0,007; 0,021; 0,05; 0,104 моль/л. На основании полученных данных постройте изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$. Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом равно $71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ при температуре 298 К.

7. Получены экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения σ от концентрации C водного раствора масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ при 304 К.

C , моль/л	0,000	0,018	0,048	0,102	0,242
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	71,07	68,12	62,53	56,25	51,40

Определите графическим методом поверхностную активность кислоты при указанной температуре.

8. Имеются водные растворы поверхностно-активных веществ А и В. При температуре 298 К поверхностная активность А меньше, чем В в $3,2^2$ раза. Установите формулу В, если формула А: C_3H_7COOH . Вещества А и В являются членами одного гомологического ряда.

9. Имеются водные растворы поверхностно-активных веществ А и В. При температуре 298 К поверхностная активность А больше, чем В в $3,2^3$ раза. Определите формулу В, если формула А: $C_5H_{11}COOH$. Вещества А и В являются членами одного гомологического ряда.

10. Поверхностная активность масляной кислоты C_3H_7COOH в водном растворе составляет $0,28 \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{м}^2)$ при $T = 298 \text{ К}$. Площадь, занимаемая одной молекулой C_3H_7COOH в поверхностном слое, равна $20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$. Рассчитайте константы A и B уравнения Шишковского.

11. Поверхностные активности валериановой C_4H_9COOH и капроновой $C_5H_{11}COOH$ кислот в водных растворах при $T = 298 \text{ К}$ соответственно равны $0,90$ и $2,88 \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{м}^2)$. Площадь, занимаемая одной молекулой кислоты в поверхностном слое, составляет $20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$. Найдите значения констант A и B уравнения Шишковского для каждой кислоты.

12. Какой концентрации необходимо приготовить водный раствор C_3H_7OH , чтобы он имел такое же поверхностное натяжение при температуре 298 К, как и водный раствор $C_5H_{11}OH$ с концентрацией $0,02 \text{ моль/л}$?

13. При температуре 293 К поверхностное натяжение водного раствора $C_5H_{11}OH$ концентрацией $0,01 \text{ моль/л}$ равно $64,86 \text{ мДж/м}^2$. Какой должна быть концентрация водного раствора C_2H_5OH , чтобы его поверхностное натяжение было таким же?

14. В двух колбах находятся водные растворы C_3H_7COOH и C_4H_9COOH концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$. Как экспериментально установить, в какой колбе находится каждый из растворов?

15. Определите поверхностную активность масляной кислоты C_3H_7COOH в водном растворе, если при тех же условиях

поверхностная активность валериановой кислоты C_4H_9COOH равна $0,9 \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{м}^2)$ при 298 К . Схематически изобразите на одном графике изотермы поверхностного натяжения водных растворов этих кислот.

16. Константы уравнения Шишковского для водного раствора капроновой кислоты при температуре 298 К равны: $B = 0,0206 \text{ Дж}/\text{м}^2$ и $A = 139,81 \text{ л}/\text{моль}$. При какой концентрации кислоты поверхностное натяжение раствора будет $33,14 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$, если поверхностное натяжение воды на границе с воздухом составляет $71,96 \text{ мДж}/\text{м}^2$?

17. Определите, при какой концентрации поверхностное натяжение водного раствора масляной кислоты при 298 К будет равно $63,53 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$, если известны константы уравнения Шишковского $B = 0,0206 \text{ Дж}/\text{м}^2$ и $A = 13,59 \text{ л}/\text{моль}$, а $\sigma_{H_2O - \text{воздух}} = 71,96 \text{ мДж}/\text{м}^2$. Рассчитайте площадь, которую занимает молекула масляной кислоты в поверхностном слое.

18. Вычислите поверхностную активность валериановой кислоты в водном растворе при 298 К , если известны константы уравнения Шишковского $B = 20,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ и $A = 43,7 \text{ л}/\text{моль}$. Определите площадь, которую занимает молекула валериановой кислоты в поверхностном слое.

19. Используя правило Траубе, найдите величину поверхностной активности кислоты Y при температуре 298 К на основании данных о поверхностной активности кислоты X (табл. 2).

Таблица 2

Исходные данные для задачи 19

Вариант	Кислота X	$g, \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{м}^2)$	Кислота Y
1	Пропионовая C_2H_5COOH	0,09	Масляная C_3H_7COOH
2	Масляная C_3H_7COOH	0,28	Валериановая C_4H_9COOH
3	Валериановая C_4H_9COOH	0,90	Капроновая $C_5H_{11}COOH$
4	Капроновая $C_5H_{11}COOH$	2,88	Энантовая $C_6H_{13}COOH$
5	Энантовая $C_6H_{13}COOH$	9,20	Пропионовая C_2H_5COOH

Вариант	Кислота X	$g, \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{м}^2)$	Кислота Y
6	Пропионовая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,09	Энантовая $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$
7	Масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,28	Капроновая $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$
8	Валериановая $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,90	Пропионовая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
9	Капроновая $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	2,88	Масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
10	Энантовая $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	9,20	Капроновая $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$
11	Пропионовая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,09	Валериановая $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$
12	Масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,28	Пропионовая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
13	Валериановая $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,90	Энантовая $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$
14	Капроновая $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	2,88	Пропионовая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
15	Энантовая $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	9,20	Масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
16	Пропионовая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,09	Капроновая $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$
17	Масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,28	Энантовая $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$
18	Валериановая $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,90	Масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
19	Капроновая $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	2,88	Валериановая $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$
20	Энантовая $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	9,20	Пропионовая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

Приняв, что площадь, которую занимает молекула карбоновой кислоты в поверхностном слое, равна $20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$, вычислите константы A и B уравнения Шишковского для кислоты Y.

Зная константы A и B , рассчитайте поверхностное натяжение кислоты Y для $C_1 = 0,001 \text{ моль/л}$ и для $C_2 = 0,005 \text{ моль/л}$. Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом при температуре 298 К составляет $71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

2.2. Мономолекулярная адсорбция на границе раздела фаз «жидкость – газ»

Адсорбция представляет собой процесс самопроизвольного концентрирования вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, которое концентрируется (адсорбируется), называется **адсорбатом**.

Для количественного описания процесса адсорбции на границе раздела фаз «раствор – газ» применяют две величины: избыточную адсорбцию (адсорбцию по Гиббсу) и абсолютную адсорбцию (адсорбцию по Ленгмюру).

Адсорбция по Гиббсу Γ , моль/м², – избыток молей растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с количеством молей этого вещества в таком же объеме фазы раствора, приходящийся на единицу площади поверхностного слоя:

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов}} - n_{\text{об}}}{S} = \frac{(C_{\text{пов}} - C_{\text{об}}) \cdot V}{S}, \quad (20)$$

где $n_{\text{пов}}$ – количество растворенного вещества (моль) в поверхностном слое объемом V , л; $n_{\text{об}}$ – количество растворенного вещества (моль) в фазе раствора с таким же объемом V , л; S – площадь поверхностного слоя, м²; $C_{\text{пов}}$ и $C_{\text{об}}$ – концентрация растворенного вещества в поверхностном слое и объемной фазе соответственно, моль/л.

Зависимость величины адсорбции по Гиббсу от концентрации адсорбата описывается при $T = \text{const}$ уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T, \quad (21)$$

где C – концентрация адсорбата в растворе, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К); T – абсолютная температура, К; σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз «раствор – газ», Дж/м².

Из уравнения (21) видно, что адсорбцию по Гиббсу можно рассчитывать, если известна величина производной $\frac{d\sigma}{dC}$ (при заданном значении концентрации C), которую определяют графически по изотерме поверхностного натяжения (см. пример решения задачи 3 на с. 26).

Адсорбция по Ленгмюру a , моль/м², – абсолютное количество молей растворенного вещества, которое адсорбируется (концентрируется) на единице площади поверхности раздела фаз:

$$a = \frac{n_{\text{пов}}}{S} = \frac{C_{\text{пов}} \cdot V}{S}, \quad (22)$$

где $n_{\text{пов}}$ – количество растворенного вещества в поверхностном слое, моль; S – площадь поверхностного слоя, м²; $C_{\text{пов}}$ – концентрация растворенного вещества в поверхностном слое, моль/л.

Зависимость величины адсорбции по Ленгмюру от концентрации раствора описывается уравнением Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (23)$$

где a_{∞} – предельная адсорбция по Ленгмюру, т. е. максимально возможное количество молей адсорбата, которое может адсорбироваться на 1 м² площади поверхности с образованием мономолекулярного слоя, моль/м²; K – константа адсорбционного равновесия, л/моль; C – равновесная концентрация адсорбата в растворе, моль/л.

Для определения констант уравнения Ленгмюра (a_{∞} и K) выражение (23) приводят к линейному виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}. \quad (24)$$

Решив графически уравнение (24), можно определить константы уравнения Ленгмюра. Построив график в координатах $1/a = f(1/C)$ (рис. 3), находят величину $1/a_{\infty}$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, и рассчитывают величину предельной адсорбции a_{∞} . Величину константы адсорбционного равновесия вычисляют из соотношения

$$\frac{1}{a_{\infty} \cdot K} = \operatorname{tg} \alpha, \quad (25)$$

где α – угол наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс.

Построение графических зависимостей и их математическую обработку целесообразно выполнять с использованием соответствующих компьютерных программ, например электронных таблиц.

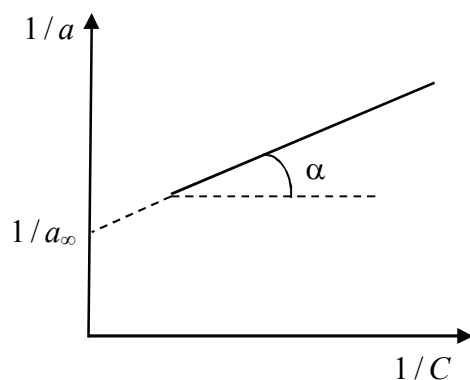


Рис. 3. К определению констант уравнения Ленгмюра

Найденную экспериментально величину a_{∞} используют для расчета площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в поверхностном слое. Учитывая, что в случае предельной адсорбции молекулы ПАВ покрывают всю поверхность раздела фаз мономолекулярным слоем, можно записать:

$$a_{\infty} = \frac{n_{\infty}^{\text{пов}}}{S}, \quad (26)$$

где $n_{\infty}^{\text{пов}}$ — максимально возможное количество молей ПАВ, которое может адсорбироваться на поверхности площадью S .

Если известно, сколько молей ПАВ находится на поверхности площадью S при максимальном ее заполнении ($n_{\infty}^{\text{пов}}$), тогда площадь этой поверхности равна:

$$S = S_0 \cdot N_A \cdot n_{\infty}^{\text{пов}}, \quad (27)$$

где S_0 — площадь, которую занимает одна молекула ПАВ в поверхностном слое, $\text{м}^2/\text{молекулу}$.

Подставив (27) в (26) и преобразовав, получим формулу для расчета S_0 :

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot a_{\infty}}. \quad (28)$$

Зная величину предельной адсорбции a_{∞} , можно определить толщину адсорбционного слоя δ , которая будет соответствовать длине адсорбировавшейся молекулы ПАВ:

$$\delta = \frac{a_{\infty} \cdot M}{\rho}, \quad (29)$$

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

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте площадь, которую занимает молекула $C_{15}H_{31}OH$ на поверхности водного раствора, если известно, что в случае предельной адсорбции 0,228 г этого ПАВ могут распределиться на 180 м^2 поверхности в виде мономолекулярного слоя.

Решение. Определим максимально возможное количество молей $C_{15}H_{31}OH$, которое может адсорбироваться на поверхности водного раствора в виде мономолекулярного слоя:

$$n_{\infty}^{\text{пов}} = \frac{m_{C_{15}H_{31}OH}}{M_{C_{15}H_{31}OH}} = \frac{0,228 \text{ г}}{228 \text{ г/моль}} = 0,001 \text{ моль.}$$

Из формулы (27) выразим площадь, которую занимает молекула $C_{15}H_{31}OH$ на поверхности водного раствора:

$$S_0 = \frac{S}{N_A \cdot n_{\infty}^{\text{пов}}} = \frac{180}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,001} = 29,9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу.}$$

Задача 2. Сколько граммов уксусной кислоты CH_3COOH необходимо для того, чтобы заполнить мономолекулярным слоем всю поверхность водного раствора площадью $0,2 \text{ м}^2$? Площадь, которую занимает молекула CH_3COOH на поверхности этого раствора, равна $0,2 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$.

Решение. Из формулы (27) выразим и рассчитаем максимально возможное количество молей CH_3COOH , которое может адсорбироваться на поверхности раствора площадью $0,2 \text{ м}^2$. При расчетах учтем, что $S_0 = 0,2 \text{ нм}^2/\text{молекулу} = 20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$:

$$n_{\infty}^{\text{пов}} = \frac{S}{N_A \cdot S_0} = \frac{0,2}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 20 \cdot 10^{-20}} = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Найдем массу уксусной кислоты:

$$m_{CH_3COOH} = n_{\infty}^{\text{пов}} \cdot M_{CH_3COOH} = 1,66 \cdot 10^{-6} \cdot 60 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Задача 3. Используя экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения от концентрации водного раствора масляной кислоты при $T = 293$ К, постройте изотерму поверхностного натяжения и определите величину адсорбции по Гиббсу масляной кислоты на границе раздела фаз «водный раствор – воздух» при $C = 0,02$ моль/л.

C , моль/л	0,000	0,001	0,016	0,028	0,034	0,050
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	68,60	48,77	40,61	37,54	31,14

Решение. Построим изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ при $T = 293$ К (рис. 4).

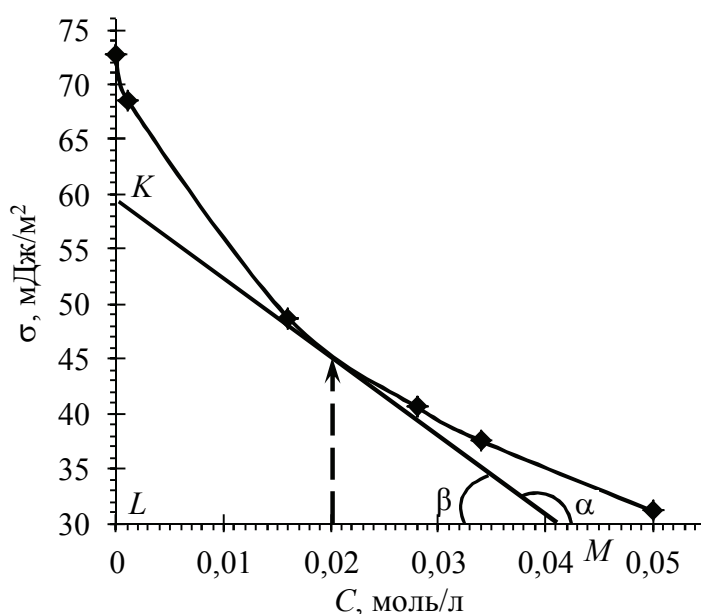


Рис. 4. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора масляной кислоты

Для определения величины адсорбции по Гиббсу масляной кислоты на границе раздела фаз «водный раствор – воздух» при $C = 0,02$ моль/л воспользуемся уравнением (21).

Определим величину $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C=0,02}$. Для этого проведем касательную к графику в точке, соответствующей $C = 0,02$ моль/л:

$$\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C=0,02} = \operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta,$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{KL}{LM} = \frac{(59 - 30) \cdot 10^{-3}}{0,041 - 0} = 0,707 \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль}),$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C=0,02} = -0,707 \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль}),$$

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C=0,02} = -\frac{0,02}{8,314 \cdot 293} \cdot (-0,707) = 5,80 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{м}^2.$$

Задача 4. При адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз «раствор – воздух» образуется мономолекулярный слой толщиной $1,66 \cdot 10^{-9}$ м. Молярная масса ПАВ составляет 288 г/моль. Плотность ПАВ равна $870 \text{ кг}/\text{м}^3$. Рассчитайте площадь, занимаемую 1 моль ПАВ в поверхностном слое.

Решение. Из формулы (29) выразим предельную адсорбцию по Ленгмюру:

$$a_{\infty} = \frac{\delta \cdot \rho}{M} = \frac{1,66 \cdot 10^{-9} \cdot 870}{288 \cdot 10^{-3}} = 5,01 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{м}^2.$$

Используя формулу (28), определим площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в поверхностном слое:

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot a_{\infty}} = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 5,01 \cdot 10^{-6}} = 3,31 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{молекулу}.$$

Найдем площадь, которую занимает 1 моль ПАВ в поверхностном слое:

$$S = S_0 \cdot N_A = 3,31 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 19,93 \cdot 10^4 \text{ м}^2.$$

Задачи

1. Изобразите на одном рисунке вид изотерм адсорбции по Ленгмюру для водных растворов ПАВ: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Объясните их взаимное расположение друг относительно друга.

2. Покажите на одном рисунке вид изотерм адсорбции по Гиббсу для водных растворов ПАВ: CH_3COOH , $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$. Поясните их взаимное расположение друг относительно друга.

3. Получены экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения σ от концентрации C водного раствора 2-гексадецилсульфата натрия при 293 К.

C , моль/л	0,00	0,01	0,05	0,10	0,20
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	65,00	57,70	49,50	37,10

Определите графически величину адсорбции по Гиббсу при концентрациях 0,01; 0,05 и 0,1 моль/л.

4. Вычислите величину адсорбции по Гиббсу паратолуидина на границе раздела фаз «раствор – воздух» при 293 К. Концентрация водного раствора паратолуидина составляет 0,08 моль/л, а ве-

личина $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -0,18 \text{ Дж} \cdot \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль})$. При расчетах примите, что

$$\frac{d\sigma}{dC} \approx \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}.$$

5. Определите адсорбцию по Гиббсу для двух водных растворов фенола при 293 К на основании приведенных данных.

C , моль/л	0,0156	0,0625
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	58,20	43,30

Поверхностное натяжение растворителя при этой температуре $\sigma_0 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. При расчетах полагайте, что $\frac{d\sigma}{dC} \approx \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$.

6. Получены экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения σ от концентрации C водного раствора додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ при 293 К.

C , ммоль/л	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	71,2	64,7	59,6	52,9	41,0	38,8

Поверхностное натяжение воды равно $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Рассчитайте величины адсорбции по Гиббсу при концентрациях, указанных выше. По полученным данным постройте изотерму адсорбции по Гиббсу водного раствора додецилсульфата натрия при 293 К.

7. Определите величину адсорбции по Гиббсу при 283 К для водного раствора, содержащего 50 мг/л пеларгоновой кислоты

$C_8H_{17}COOH$, если поверхностное натяжение раствора $\sigma_{\text{раствор} - \text{воздух}} = 57 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а поверхностное натяжение воды на границе с воздухом $\sigma_0 = 74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

8. Сколько граммов додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ необходимо для того, чтобы заполнить всю поверхность водного раствора площадью $0,08 \text{ м}^2$ в виде мономолекулярного слоя? Площадь, занимаемая молекулой додецилсульфата натрия в поверхностном слое, равна $33 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$.

9. На поверхность воды нанесено 6,1 мг олеиновой кислоты $C_{17}H_{33}COOH$, растворенной в бензоле C_6H_6 . После испарения бензола олеиновая кислота равномерно распределилась по поверхности воды. Площадь поверхности мономолекулярного слоя кислоты составила $3,61 \cdot 10^4 \text{ см}^2$. Определите площадь, занимаемую молекулой олеиновой кислоты в поверхностном слое.

10. Вычислите величину адсорбции по Гиббсу для раствора $NaOH$ концентрацией 20 мас. % при 293 К, если поверхностное натяжение этого раствора на границе с воздухом $\sigma = 85,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, поверхностное натяжение чистой воды $\sigma_0 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а плотность раствора $\rho = 1,219 \text{ г/см}^3$. При расчетах примите, что $\frac{d\sigma}{dC} \approx \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$.

11. Какую площадь поверхности водного раствора займут молекулы валериановой кислоты C_4H_9COOH при адсорбции в виде мономолекулярного слоя, если площадь, занимаемая молекулой кислоты в поверхностном слое, $S_0 = 0,2 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$, а масса кислоты $m_{C_4H_9COOH} = 0,2 \text{ мг}$?

12. При адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз «раствор – воздух» образуется мономолекулярный слой толщиной $19,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, составляет $28 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$. Плотность ПАВ равна 930 кг/м^3 . Рассчитайте молярную массу этого поверхностно-активного вещества.

13. Вычислите толщину мономолекулярного слоя, который образуется на поверхности водного раствора при адсорбции молекул додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$. Площадь, занимаемая одной молекулой $C_{12}H_{25}SO_4Na$ в поверхностном слое, составляет $0,33 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$, а плотность додецилсульфата натрия равна 940 кг/м^3 .

14. При адсорбции стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ вся поверхность водного раствора заполняется мономолекулярным слоем. Определите длину молекулы стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$, если площадь, занимаемая одной молекулой кислоты в поверхностном слое, составляет $0,19 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$. Плотность $C_{17}H_{35}COOH$ равна 940 кг/м^3 .

15. При адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз «раствор – воздух» образуется мономолекулярный слой толщиной $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Молярная масса ПАВ составляет 97 г/моль . Плотность ПАВ равна 930 кг/м^3 . Рассчитайте площадь, которую занимает одна молекула и 1 моль ПАВ в поверхностном слое.

16. В табл. 3 представлены экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения σ от концентрации C водных растворов поверхностно-активных веществ при различных температурах T .

Таблица 3

Исходные данные для задачи 16

Вариант	$T, \text{ К}$	Поверхностное натяжение раствора ПАВ, $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$, в зависимости от концентрации раствора ПАВ C , моль/л						C_x , моль/л
		0	0,04	0,1	0,25	0,4	1,0	
1	293	72,8	62,1	55,6	46,2	44,2	40,6	0,04
2	298	72,0	61,9	54,5	45,3	43,1	39,7	0,06
3	303	71,2	61,1	53,7	44,5	42,3	38,9	0,08
4	293	72,8	59,6	53,4	44,4	42,4	39,0	0,10
5	298	72,0	59,4	52,3	43,5	41,4	38,1	0,12
6	303	71,2	58,7	51,6	42,7	40,6	37,3	0,14
7	293	72,8	57,1	51,2	42,5	40,7	37,4	0,16
8	298	72,0	56,9	50,1	41,7	39,7	36,5	0,18
9	303	71,2	56,2	49,4	40,9	38,9	35,8	0,20
10	293	72,8	54,6	48,9	40,7	38,9	35,7	0,04
11	298	72,0	54,5	48,0	39,9	37,9	34,9	0,06
12	303	71,2	53,8	47,3	39,2	37,2	34,2	0,08
13	293	72,8	52,2	46,7	38,8	37,1	34,1	0,10
14	298	72,0	52,0	45,8	38,1	36,2	33,3	0,12
15	303	71,2	51,3	45,1	37,4	35,5	32,7	0,14
16	293	72,8	49,7	44,5	37,0	35,4	32,5	0,16

Вариант	T, К	Поверхностное натяжение раствора ПАВ, $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ² , в зависимости от концентрации раствора ПАВ C, моль/л						C _x , моль/л
		0	0,04	0,1	0,25	0,4	1,0	
17	298	72,0	49,5	43,6	36,2	34,5	31,8	0,18
18	303	71,2	48,9	43,0	35,6	33,8	31,1	0,20
19	293	72,8	47,2	42,3	35,1	33,6	30,9	0,04
20	298	72,0	47,0	41,4	34,4	32,8	30,2	0,06

Используя данные табл. 3:

а) постройте изотерму поверхностного натяжения водного раствора ПАВ при температуре T;

б) определите графическим методом величину адсорбции по Гиббсу при концентрации раствора ПАВ, равной C_x.

2.3. Мономолекулярная адсорбция на твердых адсорбентах

Молекулярная адсорбция на твердых адсорбентах представляет собой процесс самопроизвольного концентрирования молекул вещества на поверхности твердого тела.

Твердое вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**. Адсорбенты по своей природе делятся на полярные (глина, силикагель, аэросил, алюмогель, активный оксид магния и др.) и неполярные (активированный уголь, сажа, графит и др.).

Вещество, которое концентрируется или адсорбируется на поверхности твердого тела, называется **адсорбатом**. В качестве адсорбата могут выступать молекулы растворенного в жидкости вещества или молекулы газа. В первом случае говорят о мономолекулярной адсорбции на границе раздела фаз «твердое тело – раствор», а во втором – на границе «твердое тело – газ».

Если поверхность адсорбента заполняется слоем адсорбата толщиной в одну молекулу, то адсорбция является **мономолекулярной**.

Адсорбция носит динамический характер: наряду с адсорбцией протекает и обратный процесс – **десорбция**, т. е. удаление молекул адсорбата с поверхности адсорбента. В состоянии адсорбционного равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции.

Рассмотрим адсорбцию на границе раздела фаз «твердое тело – раствор ПАВ». Молекулы поверхностно-активных веществ, имеющие дифильное строение (см. на с. 12), могут адсорбироваться как на полярных, так и на неполярных адсорбентах, ориентируясь в поверхностном слое различным образом (рис. 5).

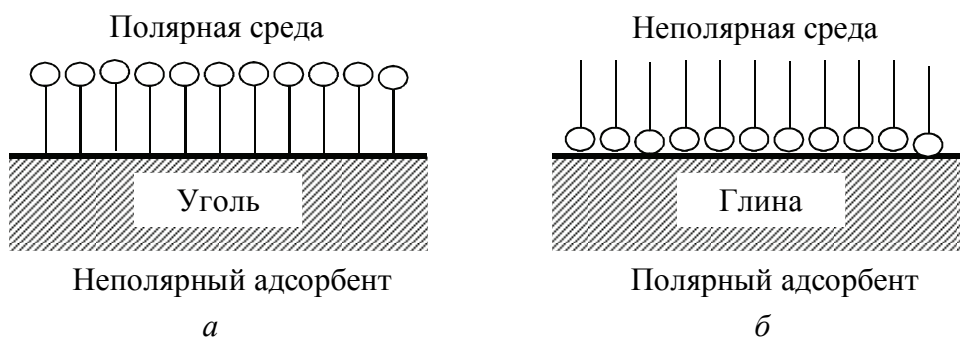


Рис. 5. Адсорбция молекул ПАВ на твердом адсорбенте из полярной (а) и неполярной (б) среды

Совместное влияние природы адсорбента, адсорбата и среды на молекулярную адсорбцию учитывается **правилом Ребиндера** (правилом уравнивания полярностей): адсорбция растворенного вещества В на твердом адсорбенте А из среды С будет идти в том случае, если адсорбция В приводит к уравниванию полярностей фаз А и С. Это правило можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C \quad (\text{или } \varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C), \quad (30)$$

где ε_A , ε_B , ε_C – величины диэлектрической проницаемости адсорбента (А), адсорбата (В) и среды (С), характеризующие степень их полярности.

Из правила Ребиндера следует, что для адсорбции молекул ПАВ из **полярной среды** (например, из водного раствора) необходимо использовать **неполярный адсорбент**, для адсорбции молекул ПАВ из **неполярной среды** (например, из бензольного раствора) – **полярный адсорбент** (рис. 5).

Для количественного описания процесса адсорбции применяют адсорбцию по Ленгмюру. **Адсорбция по Ленгмюру** a , моль/г, –

абсолютное количество молей адсорбата n , приходящееся на единицу массы адсорбента m :

$$a = \frac{n}{m}. \quad (31)$$

При изучении адсорбции растворенного в жидкости вещества на твердом адсорбенте величину адсорбции по Ленгмюру рассчитывают по формуле

$$a_i = \frac{C_i - C_{i, \text{равн}}}{m} \cdot V, \quad (32)$$

где C_i – концентрация адсорбата в исходном растворе (до адсорбции), моль/л; $C_{i, \text{равн}}$ – равновесная концентрация адсорбата в растворе (после установления адсорбционного равновесия), моль/л; m – масса навески адсорбента, г; V – объем раствора адсорбата, л.

Если при адсорбции молекулы адсорбата покрывают всю поверхность твердого тела мономолекулярным слоем, то говорят о *предельной адсорбции* по Ленгмюру a_∞ , моль/г, которую рассчитывают по следующей формуле:

$$a_\infty = \frac{n_\infty}{m}, \quad (33)$$

где n_∞ – максимально возможное количество молей адсорбата, которое способно адсорбироваться на 1 г адсорбента с образованием мономолекулярного слоя, моль; m – масса адсорбента, г.

Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата в растворе описывается уравнением Ленгмюра:

$$a = a_\infty \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (34)$$

где a_∞ – предельная адсорбция по Ленгмюру, т. е. максимально возможное количество молей адсорбата, которое может адсорбироваться на единицу массы твердого адсорбента с образованием мономолекулярного слоя, моль/г; K – константа адсорбционного равновесия, л/моль; C – равновесная концентрация адсорбата в растворе, моль/л.

Если в качестве адсорбата выступают молекулы газа, то используют уравнение Ленгмюра в следующем виде:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad (35)$$

где a_{∞} – предельная адсорбция по Ленгмюру, моль/г; K – константа адсорбционного равновесия, Па⁻¹; p – равновесное давление адсорбата, т. е. давление адсорбата в системе после установления адсорбционного равновесия, Па.

Для нахождения констант уравнения Ленгмюра (a_{∞} и K) уравнения (34) и (35) приводят к линейному виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}, \quad (36)$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{p}. \quad (37)$$

Решив графически уравнения (36) или (37), можно определить константы уравнения Ленгмюра.

Например, построив график в координатах $1/a = f(1/C)$, находят величину $1/a_{\infty}$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, затем рассчитывают величину предельной адсорбции и константу адсорбционного равновесия K (см. рис. 3 на с. 24).

Численное значение величины a_{∞} используют для расчета *удельной поверхности* твердого адсорбента $S_{\text{уд}}$, м²/г. Она равна отношению общей поверхности адсорбента к его массе:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{m}. \quad (38)$$

Удельную поверхность твердого адсорбента вычисляют по формуле

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (39)$$

где a_{∞} – предельная адсорбция по Ленгмюру, моль/г; N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ молекулы/моль; S_0 – площадь, которую занимает одна молекула адсорбата на поверхности твердого адсорбента, м²/молекулу.

Удельную поверхность дисперсного (раздробленного) адсорбента, характеризующегося сферической формой частиц, рассчитывают по следующей формуле:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{\rho \cdot d}, \quad (40)$$

где ρ – плотность адсорбента, кг/м^3 ; d – средний диаметр частиц адсорбента, м.

Примеры решения задач

Задача 1. При изучении адсорбции фуксина из водного раствора на поверхности твердого адсорбента получены следующие экспериментальные данные.

$C_{\text{нач}}, \text{ моль/л}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$
$C_{\text{равн}}, \text{ моль/л}$	$0,52 \cdot 10^{-5}$	$0,44 \cdot 10^{-5}$	$0,26 \cdot 10^{-5}$

$C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{равн}}$ – это начальные и равновесные концентрации растворов фуксина соответственно. Объем растворов адсорбата во всех опытах был одинаков и составлял 200 мл, масса адсорбента равна 0,3 г.

Определите графически константы уравнения Ленгмюра a_{∞} и K . Рассчитайте удельную поверхность твердого адсорбента $S_{\text{уд}}$, если площадь, занимаемая одной молекулой фуксина на поверхности адсорбента, составляет $200 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$.

Решение. По формуле (32) вычислим величину адсорбции фуксина на поверхности твердого адсорбента в каждом опыте:

$$a_1 = \frac{C_{1, \text{нач}} - C_{1, \text{равн}}}{m} \cdot V = \frac{(2,06 - 0,52) \cdot 10^{-5}}{0,3} \cdot 0,2 = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г},$$

$$a_2 = \frac{C_{2, \text{нач}} - C_{2, \text{равн}}}{m} \cdot V = \frac{(1,79 - 0,44) \cdot 10^{-5}}{0,3} \cdot 0,2 = 0,90 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г},$$

$$a_3 = \frac{C_{3, \text{нач}} - C_{3, \text{равн}}}{m} \cdot V = \frac{(1,07 - 0,26) \cdot 10^{-5}}{0,3} \cdot 0,2 = 0,54 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}.$$

Затем найдем значения $1/a$ и $1/C_{\text{равн}}$. Результаты расчета сведем в таблицу.

$1/a, \text{ г/моль}$	$97,09 \cdot 10^3$	$111,11 \cdot 10^3$	$185,19 \cdot 10^3$
$1/C_{\text{равн}}, \text{ л/моль}$	$1,92 \cdot 10^5$	$2,27 \cdot 10^5$	$3,85 \cdot 10^5$

Построим графическую зависимость $1/a = f(1/C_{\text{равн}})$ и определим константы уравнения Ленгмюра (рис. 6).

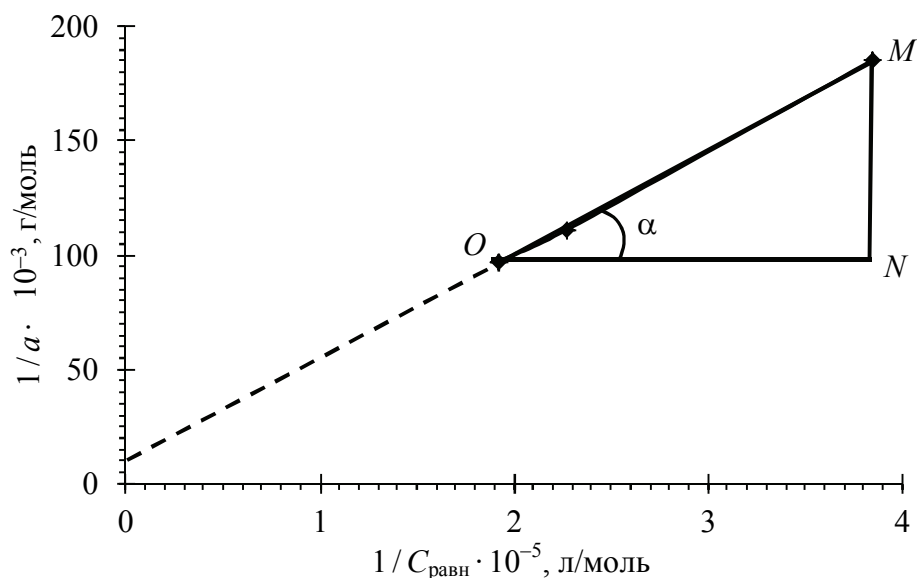


Рис. 6. Графическое определение констант уравнения Ленгмюра

Величину $\frac{1}{a_{\infty}}$ определим как длину отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат: $\frac{1}{a_{\infty}} = 10 \cdot 10^3$ г/моль, следовательно, $a_{\infty} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

В соответствии с формулой (25) величина $\frac{1}{a_{\infty} \cdot K} = \tan \alpha$. Тогда

$$\tan \alpha = \frac{MN}{NO} = \frac{(185,19 - 97,09) \cdot 10^3}{(3,85 - 1,92) \cdot 10^5} = 0,456 \text{ г/л.}$$

Таким образом,

$$K = \frac{1}{a_{\infty} \cdot \tan \alpha} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,456} = 2,19 \cdot 10^4 \text{ л/моль.}$$

По формуле (39) рассчитаем удельную поверхность твердого адсорбента:

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0 = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 200 \cdot 10^{-20} = 120,4 \text{ м}^2/\text{г.}$$

Задача 2. В качестве адсорбента используется порошок со средним радиусом частиц $r = 1,1 \cdot 10^{-7}$ м и плотностью $\rho = 1,5$ г/см³. Сколько граммов адсорбента нужно взять, чтобы на его поверхности могло адсорбироваться в виде мономолекулярного слоя 0,84 г бутилового спирта C_4H_9OH из водного раствора? Площадь, которую занимает одна молекула спирта на поверхности адсорбента, $S_0 = 0,3$ нм²/молекулу. При расчетах примите, что протекает предельная адсорбция.

Решение. Учитывая, что $\rho = 1,5$ г/см³ = 1500 кг/м³, а диаметр частиц $d = 2 \cdot r = 2,2 \cdot 10^{-7}$ м, по формуле (40) вычислим удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд} = \frac{6}{\rho \cdot d} = \frac{6}{1500 \cdot 2,2 \cdot 10^{-7}} = 18181,8 \text{ м}^2/\text{кг} = 18,18 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Используя формулу (39), выразим величину предельной адсорбции по Ленгмюру и рассчитаем ее значение, принимая во внимание, что $S_0 = 0,3$ нм²/молекулу = $0,3 \cdot 10^{-18}$ м²/молекулу:

$$a_{\infty} = \frac{S_{уд}}{N_A \cdot S_0} = \frac{18,18}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,3 \cdot 10^{-18}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}.$$

Найдем n_{∞} бутилового спирта C_4H_9OH :

$$n_{\infty} = \frac{m_{C_4H_9OH}}{M_{C_4H_9OH}} = \frac{0,84}{74,12} = 0,011 \text{ моль}.$$

По формуле (33) определим массу адсорбента:

$$m = \frac{n_{\infty}}{a_{\infty}} = \frac{0,011}{1 \cdot 10^{-4}} = 110 \text{ г}.$$

Задача 3. Сколько граммов пропанола C_3H_7OH необходимо для того, чтобы при адсорбции из водного раствора заполнить всю поверхность адсорбента массой 25 г в виде мономолекулярного слоя? Удельная поверхность адсорбента составляет 210 м²/г. Площадь, занимаемая одной молекулой спирта на поверхности адсорбента, равна $30 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.

Решение. Из формулы (39) выразим величину предельной адсорбции по Ленгмюру и рассчитаем ее значение:

$$a_{\infty} = \frac{S_{\text{уд}}}{N_A \cdot S_0} = \frac{210}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 30 \cdot 10^{-20}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г.}$$

Используя формулу (33), найдем максимальное количество молей пропанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, которое способно адсорбироваться на 25 г адсорбента с образованием мономолекулярного слоя:

$$n_{\infty} = a_{\infty} \cdot m = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 25 = 0,03 \text{ моль.}$$

Затем рассчитаем массу пропанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$:

$$m_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = n_{\infty} \cdot M_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 0,03 \cdot 60,1 = 1,80 \text{ г.}$$

Задача 4. Какой адсорбент – активированный уголь или силикагель лучше использовать для адсорбции молекул спирта CH_3OH из бензольного раствора? Ответ поясните с помощью правила Ребиндера.

Решение. Из условия задачи известно, что адсорбатом являются молекулы спирта CH_3OH , которые имеют дифильное строение, т. е. состоят из полярной и неполярной частей (рис. 7).

Молекулы CH_3OH могут адсорбироваться как на неполярных (например, угле), так и на полярных (например, силикагеле) адсорбентах.

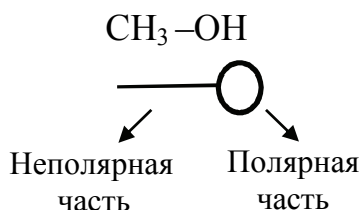


Рис. 7. Строение молекулы адсорбата

В то же время известно, что чем больше разность полярностей между растворителем и твердым адсорбентом, тем лучше растворенное вещество адсорбируется.

Поскольку адсорбция идет из неполярной среды (бензола), то выбираем полярный адсорбент – силикагель. При этом следует помнить, что на полярных адсорбентах молекулы ПАВ адсорбируются своей полярной частью. Рассмотренный процесс адсорбции можно проиллюстрировать следующим образом (рис. 8).

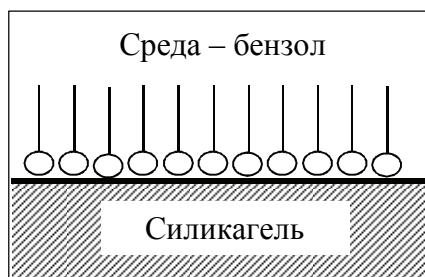


Рис. 8. Адсорбция молекул CH_3OH из неполярной среды (бензола) на полярном адсорбенте (силикагеле)

В соответствии с (30) запишем правило уравнивания полярностей: $\epsilon_{\text{силикагеля}} > \epsilon_{\text{спирта}} > \epsilon_{\text{бензола}}$.

Задачи

1. Рассчитайте средний диаметр частиц адсорбента, если известно, что его удельная поверхность составляет $4,1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а плотность равна $1,8 \text{ г/см}^3$. При расчетах примите, что частицы адсорбента имеют сферическую форму.

2. Имеется два адсорбента одного и того же химического состава в виде порошка. Средний диаметр частиц первого адсорбента составляет $20 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, а средний радиус частиц второго адсорбента равен $0,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Определите, удельная поверхность какого из адсорбентов выше и во сколько раз.

3. Какие адсорбенты (полярные или неполярные) лучше использовать для адсорбции масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ из толуольного и водного растворов? Ответ поясните, используя правило уравнивания полярностей.

4. Какой из адсорбентов (уголь или силикагель) лучше использовать для того, чтобы очистить воду от примесей $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$? Ответ аргументируйте, используя правило уравнивания полярностей.

5. К 100 см^3 раствора уксусной кислоты концентрацией $0,15 \text{ М}$ добавили $5,5 \text{ г}$ адсорбента. Рассчитайте величину молекулярной адсорбции по Ленгмюру, если после установления адсорбционного равновесия концентрация кислоты оказалась равной $0,1 \text{ М}$.

6. При добавлении 1 г активированного угля к 100 мл раствора метиленового голубого концентрация красителя изменилась от

начальной $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л до равновесной $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а при добавлении 2 г угля к такому же исходному раствору равновесная концентрация составила $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Считая, что адсорбция описывается уравнением Ленгмюра, определите удельную поверхность активированного угля. Площадь, занимаемую молекулой красителя на поверхности адсорбента, примите равной $0,65 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$.

7. Вычислите константы уравнения Ленгмюра (K и a_∞), используя экспериментальные данные об адсорбции изоамилового спирта на активированном угле.

C , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05
a , моль/кг	0,65	1,00	1,50	1,90	2,40

8. Известно, что на 2 г активированного угля адсорбируется 0,148 г бутанола $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ из водного раствора, при этом вся поверхность адсорбента заполняется мономолекулярным слоем бутанола. Найдите удельную поверхность активированного угля, если площадь, занимаемая молекулой бутанола на поверхности адсорбента, равна $0,3 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$.

9. Сколько граммов адсорбента необходимо взять, чтобы на его поверхности могло адсорбироваться в виде мономолекулярного слоя 5,6 г SO_2 ? Известно, что удельная поверхность адсорбента составляет $500 \text{ м}^2/\text{г}$, а площадь, занимаемая молекулой SO_2 на поверхности адсорбента, равна $0,27 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$.

10. Рассчитайте количество молей масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, которое необходимо для того, чтобы заполнить всю поверхность угля мономолекулярным слоем. Масса адсорбента составляет 80 г, средний диаметр его частиц равен $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, а плотность адсорбента составляет $1,2 \text{ г/см}^3$. Площадь, занимаемая молекулой кислоты на поверхности адсорбента, равна $0,2 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$.

11. Удельная поверхность адсорбента составляет $75 \text{ 250 м}^2/\text{кг}$. Вычислите площадь, занимаемую молекулой бензола на поверхности этого адсорбента, при условии заполнения его поверхности мономолекулярным слоем. Для расчетов используйте данные об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К.

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

Предполагается, что процесс адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

12. Сколько граммов N_2 может адсорбироваться на 150 г адсорбента, в качестве которого применяется порошок со средним диаметром частиц $d = 5,2 \cdot 10^{-6}$ см и плотностью $\rho = 800$ кг/м³? Площадь, занимаемая молекулой азота на поверхности адсорбента, равна $0,16$ нм²/молекулу. При расчетах примите, что наблюдается предельная мономолекулярная адсорбция.

13. Используя значения констант уравнения Ленгмюра $a_\infty = 1,43$ моль/кг и $K = 2331$ л/моль, рассчитайте величину адсорбции пропилового спирта C_3H_7OH из водного раствора на активированном угле при следующих равновесных концентрациях этого раствора $C \cdot 10^3$, моль/л: 2,0; 1,0; 0,67; 0,5; 0,4. Постройте изотерму адсорбции по Ленгмюру.

14. Имеется адсорбент, средний радиус частиц которого $r = 1 \cdot 10^{-5}$ м, а плотность $\rho = 2$ г/см³. Сколько граммов H_2S может адсорбироваться на 20 г этого порошка, если 0,005 моль газа занимает в предельном случае 500 м² площади поверхности этого адсорбента с образованием мономолекулярного слоя?

15. Какой адсорбент (уголь или глину) нужно взять для адсорбции молекул уксусной кислоты CH_3COOH из водного раствора? Найдите, сколько граммов CH_3COOH может адсорбироваться из водного раствора на 80 г этого адсорбента с образованием мономолекулярного слоя. Удельная поверхность адсорбента составляет 1300 м²/г. Площадь, занимаемая молекулой CH_3COOH на поверхности адсорбента, равна $20 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.

16. Удельная поверхность активированного угля составляет 400 м²/г. Определите, сколько граммов метанола CH_3OH может адсорбироваться на 2,3 г угля при условии заполнения всей его поверхности мономолекулярным слоем. Площадь, занимаемая молекулой метанола на поверхности адсорбента, $S_0 = 0,3$ нм²/молекулу.

17. Сколько литров азота при температуре 273 К и давлении 1 атм может адсорбироваться на поверхности 25 г активированного угля с образованием мономолекулярного слоя? Площадь поверхности всех частиц угля массой 1 г составляет 950 м². Площадь, занимаемую одной молекулой N_2 на поверхности адсорбента, примите равной $0,16$ нм²/молекулу.

18. При изучении адсорбции азота на активированном угле получены следующие экспериментальные данные (значения a приведены к нормальным условиям).

p_{N_2} , кПа	1,87	6,1	18	33	70
a , м ³ /кг	$5 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$	$32 \cdot 10^{-3}$	$41 \cdot 10^{-3}$

Определите графическим методом константы уравнения Ленгмюра (a_∞ и K), рассчитайте удельную поверхность активированного угля, если плотность газообразного азота составляет 1,25 кг/м³ при 273 К. Площадь, занимаемая молекулой азота на поверхности адсорбента, равна $16 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.

19. На поверхности твердого адсорбента массой 8 г адсорбируется из водного раствора 1,47 г бутанола C₄H₉ОН, при этом поверхность адсорбента полностью заполняется мономолекулярным слоем. Вычислите площадь, которую занимает молекула C₄H₉ОН на поверхности твердого адсорбента, если его удельная поверхность равна 450 м²/г.

20. В табл. 4 приведена зависимость адсорбции a ПАВ из водного раствора на твердом адсорбенте от равновесной концентрации этого раствора C . Определите константы уравнения Ленгмюра a_∞ и K графическим методом.

Таблица 4

Исходные данные для задачи 20

Вариант	Адсорбция a , моль/кг, в зависимости от равновесной концентрации водного раствора ПАВ C , моль/л				
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
1	1,25	0,91	0,71	0,59	0,50
2	0,91	0,68	0,56	0,46	0,40
3	6,06	5,13	4,46	3,94	3,55
4	5,43	4,55	3,85	3,39	2,99
5	4,76	3,70	3,13	2,63	2,27
6	4,17	3,16	2,56	2,13	1,85
7	5,71	4,71	4,00	3,49	3,08
8	5,05	4,08	3,39	2,89	2,53
9	6,25	4,81	3,94	3,31	2,86
10	0,77	0,57	0,45	0,37	0,32
11	0,87	0,74	0,65	0,56	0,51
12	1,18	0,95	0,83	0,74	0,67
13	0,69	0,57	0,50	0,43	0,39
14	5,01	4,52	4,11	3,70	3,50
15	4,81	4,30	3,82	3,51	3,20
16	1,75	1,00	0,69	0,53	0,43

Вариант	Адсорбция a , моль/кг, в зависимости от равновесной концентрации водного раствора ПАВ C , моль/л				
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
17	1,01	0,72	0,57	0,46	0,39
18	0,95	0,77	0,64	0,54	0,46
19	5,70	4,82	4,20	3,71	3,30
20	5,43	4,55	3,85	3,39	2,99

Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая молекулой ПАВ на поверхности адсорбента, равна $30 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу}$.

2.4. Адгезия. Смачивание. Капиллярные явления

При взаимодействии между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз разной природы наблюдаются такие поверхностные явления, как адгезия, смачивание, капиллярные явления и др.

Адгезия (от лат. *adhaesio* – прилипание) – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии молекул двух приведенных в контакт поверхностей конденсированных фаз различной природы. К конденсированным фазам относят твердую (Т) и жидкую (Ж), поэтому адгезия наблюдается на следующих границах раздела фаз: Ж–Т, Т₁–Т₂, Ж₁–Ж₂. Для количественной оценки адгезии используют работу адгезии ($A_{\text{адг}}$, Дж/м²).

Работа адгезии – это работа, которую необходимо совершить в изотермическом процессе, чтобы отделить одну конденсированную фазу от другой (рис. 9).

При этом образуются две новые поверхности раздела фаз с площадью 1 м² и исчезает старая поверхность раздела с такой же площадью:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{Т-Г}} + \sigma_{\text{Ж-Г}} - \sigma_{\text{Т-Ж}}, \quad (41)$$

где $\sigma_{\text{Т-Г}}$, $\sigma_{\text{Ж-Г}}$, $\sigma_{\text{Т-Ж}}$ – поверхностные натяжения на границе раздела фаз «твердое тело – газ», «жидкость – газ», «твердое тело – жидкость» соответственно, Дж/м². Выражение (41) называется **уравнением Дюпре**.

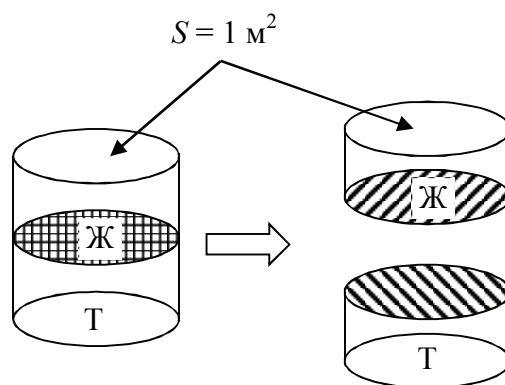


Рис. 9. Интерпретация работы адгезии

Силы взаимодействия (сцепления) между молекулами внутри одной конденсированной фазы (например, в жидкости) называются **силами когезии**. Количественной характеристикой этих сил является работа когезии ($A_{\text{ког}}$, Дж/м²).

Работа когезии – это работа, затрачиваемая на преодоление сил сцепления между молекулами одной конденсированной фазы (на разрыв) и приводящая к образованию двух новых поверхностей раздела фаз единичной площади:

$$A_{\text{ког}} = 2 \cdot \sigma_{\text{Ж-Г}}. \quad (42)$$

Смачивание – это поверхностное явление, представляющее собой адгезионное взаимодействие двух конденсированных фаз в присутствии третьей, чаще всего газообразной фазы.

Основной количественной характеристикой смачивания является **угол смачивания** Θ , который представляет собой угол между касательной, проведенной к поверхности жидкости в точке соприкосновения трех фаз (точка N), и поверхностью твердого тела. Поскольку этому определению удовлетворяют два угла, условились отсчитывать Θ в сторону капли нанесенной жидкости (рис. 10).

В точке N действуют три силы $\sigma_{\text{Ж-Г}}$, $\sigma_{\text{Т-Ж}}$, $\sigma_{\text{Т-Г}}$:

$\sigma_{\text{Ж-Г}}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «жидкость – воздух»;

$\sigma_{\text{Т-Ж}}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело – жидкость», стремящаяся сократить площадь контакта этих фаз и препятствующая растеканию капли;

$\sigma_{\text{Т-Г}}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело – воздух», стремящаяся растянуть каплю по поверх-

ности твердого тела и увеличить площадь контакта «жидкость – твердое тело».

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность после установления равновесия можно наблюдать различные варианты смачивания:

- 1) если $\Theta \approx 0^\circ$, то происходит *полное смачивание (растекание)*;
- 2) если $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, то наблюдается *смачивание*;
- 3) если $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, то происходит *несмачивание (ограниченное смачивание)*;
- 4) если $\Theta \approx 180^\circ$, то имеет место *полное несмачивание*;
- 5) при $\Theta = 90^\circ$ происходит *нейтральное смачивание*.

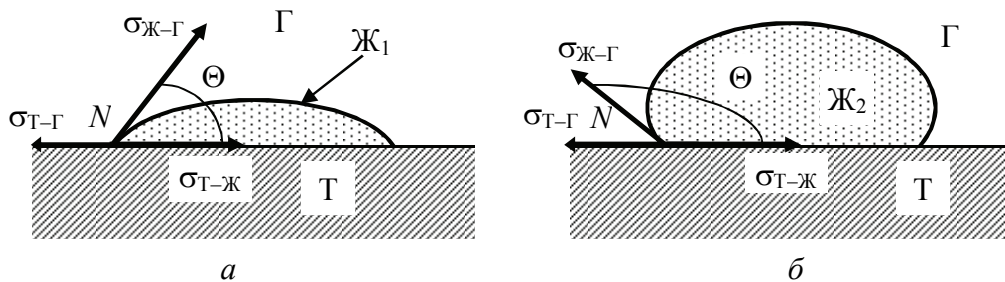


Рис. 10. Вид капли жидкости на поверхности твердого тела:

- а* – жидкость смачивает твердое тело;
б – жидкость не смачивает твердое тело

В состоянии равновесия при смачивании или несмачивании между $\sigma_{Т-Г}$, $\sigma_{Т-Ж}$, $\sigma_{Ж-Г}$ (рис. 10) соблюдается соотношение, называемое **уравнением Юнга**:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж}}{\sigma_{Ж-Г}}. \quad (43)$$

Подставив выражение (43) в (41), получим **уравнение Дюпре – Юнга**, которое используют для расчета работы адгезии:

$$A_{адг} = \sigma_{Ж-Г} \cdot (1 + \cos \Theta), \quad (44)$$

где $\sigma_{Ж-Г}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом, Дж/м².

Из уравнения Дюпре – Юнга следует, что, чем меньше угол смачивания Θ , тем больше работа адгезии одной и той же жидкости по отношению к различным твердым телам.

Капля жидкости, нанесенная на поверхность, может оставаться на ее определенном участке, и система будет находиться в равновесии в соответствии с законом Юнга, или же растекаться по поверхности. Растекание одной жидкости по поверхности твердого тела или другой жидкости количественно характеризуется коэффициентом растекания по Гаркинсу:

$$f = A_{\text{адг}} - A_{\text{ког}}, \quad (45)$$

где $A_{\text{адг}}$ – работа адгезии жидкости $Ж_1$ к жидкости $Ж_2$ (или твердому телу), Дж/м²; $A_{\text{ког}}$ – работа когезии жидкости $Ж_1$, которая нанесена на поверхность жидкости $Ж_2$ (или твердого тела), Дж/м².

Если $f > 0$, то жидкость $Ж_1$ растекается по поверхности жидкости $Ж_2$, если $f < 0$ – не растекается. Явление растекания ($f > 0$) наблюдается только в том случае, когда на поверхность полярной жидкости наносят неполярную.

Если в уравнение (45) подставить значения $A_{\text{адг}}$ и $A_{\text{ког}}$ из (41) и (42), то получим соотношение

$$f = (\sigma_{Ж_1-Г} + \sigma_{Ж_2-Г} - \sigma_{Ж_1-Ж_2}) - 2 \cdot \sigma_{Ж_1-Г} = \sigma_{Ж_2-Г} - \sigma_{Ж_1-Г} - \sigma_{Ж_1-Ж_2}. \quad (46)$$

При ограниченной растворимости жидкостей друг в друге и при отсутствии между ними химического взаимодействия поверхностное натяжение на границе раздела фаз можно определить по правилу Антонова.

Правило Антонова: поверхностное натяжение на границе двух взаимно насыщенных жидкостей приблизительно равно разности между поверхностными натяжениями этих жидкостей на границе с газом:

$$\sigma_{Ж_1-Ж_2}^{\text{нас}} = \sigma_{Ж_2-Г}^{\text{нас}} - \sigma_{Ж_1-Г}^{\text{нас}}, \quad (47)$$

где $\sigma_{Ж_2-Г}^{\text{нас}}$ – поверхностное натяжение более полярной жидкости, Дж/м².

Капиллярные явления – это поверхностные явления, которые происходят на границе раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Они наблюдаются в узких сосудах (капиллярах, капиллярно-пористых телах), содержащих жидкость, у которых расстояние между стенками очень мало.

Поведение жидкости в капилляре зависит от природы жидкости и материала капилляра, т. е. от величины угла смачивания. Если $\Theta < 90^\circ$, то жидкость $Ж_1$ смачивает стенки капилляра, образуется

вогнутая поверхность, т. е. поверхность с отрицательной кривизной. При этом жидкость в капилляре поднимается на высоту h_1 (рис. 11, а).

Если $\Theta > 90^\circ$, то жидкость $Ж_2$ не смачивает стенки капилляра, образуется выпуклая поверхность, т. е. поверхность с положительной кривизной. В этом случае жидкость в капилляре опускается на высоту h_2 (рис. 11, б).

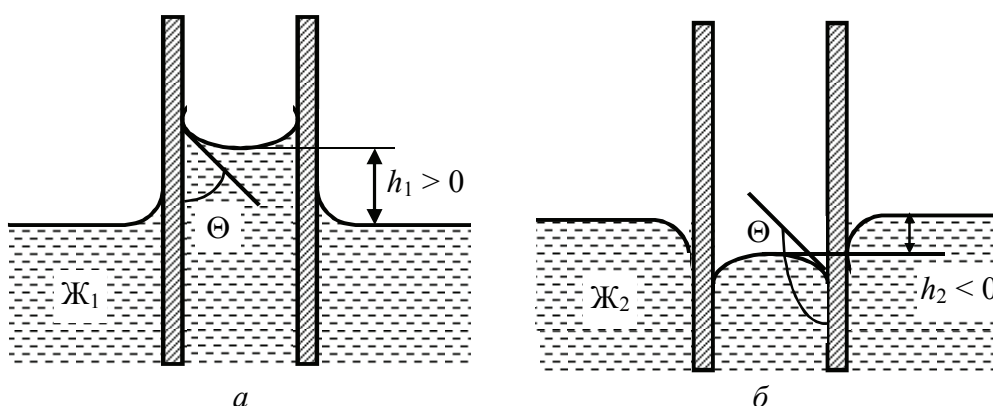


Рис. 11. Вид жидкости в капилляре при смачивании (а) и несмачивании (б)

Взаимосвязь между высотой поднятия жидкости в капилляре, поверхностным натяжением жидкости, углом смачивания и радиусом капилляра описывается **уравнением Жюрена**:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma_{ж-г} \cdot \cos \Theta}{r \cdot \rho \cdot g}, \quad (48)$$

где h – высота поднятия жидкости в капилляре, м; $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом, Дж/м²; Θ – угол смачивания, град.; r – радиус капилляра, м; ρ – плотность жидкости, кг/м³; g – ускорение свободного падения, равное 9,8 м/с².

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклянной пластине при 293 К, если угол смачивания $\Theta = 130^\circ$. Поверхностное натяжение $\sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} = 485$ мДж/м². Чему равна работа когезии ртути?

Решение. Используя уравнение Дюпре – Юнга (44), вычислим работу адгезии:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} \cdot (1 + \cos \Theta) = 485 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 0,643) = \\ = 173,25 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Работу когезии ртути найдем по формуле (42):

$$A_{\text{ког}} = 2 \cdot \sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} = 2 \cdot 485 \cdot 10^{-3} = 970 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Задача 2. Определите величину угла смачивания поверхности кварцевого стекла бензолом при 298 К исходя из значений межфазных поверхностных натяжений: $\sigma_{\text{бензол} - \text{воздух}} = 28,2 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_{\text{кв. стекло} - \text{воздух}} = 740 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_{\text{кв. стекло} - \text{бензол}} = 746 \text{ мДж/м}^2$.

Решение. Угол смачивания рассчитаем из уравнения Юнга (43):

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{\text{кв. стекло} - \text{воздух}} - \sigma_{\text{кв. стекло} - \text{бензол}}}{\sigma_{\text{бензол} - \text{воздух}}} = \\ = \frac{740 \cdot 10^{-3} - 746 \cdot 10^{-3}}{28,2 \cdot 10^{-3}} = -0,213.$$

Отсюда $\Theta = 102,3^\circ$.

Задача 3. Вычислите поверхностное натяжение на границе между двумя взаимно насыщенными жидкостями – бензолом и водой, если поверхностные натяжения этих взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом соответственно равны $\sigma_{\text{бензол} - \text{воздух}}^{\text{нас}} = 0,0298 \text{ Дж/м}^2$ и $\sigma_{\text{вода} - \text{воздух}}^{\text{нас}} = 0,0632 \text{ Дж/м}^2$.

Решение. Найдем поверхностное натяжение на границе раздела двух взаимно насыщенных жидкостей по правилу Антонова (47):

$$\sigma_{\text{бензол} - \text{вода}}^{\text{нас}} = \sigma_{\text{вода} - \text{воздух}}^{\text{нас}} - \sigma_{\text{бензол} - \text{воздух}}^{\text{нас}} = \\ = 0,0632 - 0,0298 = 0,0334 \text{ Дж/м}^2.$$

Задача 4. Определите, какое из веществ (бензол или сероуглерод) будет лучше растекаться по поверхности ртути, если известны следующие значения поверхностных натяжений при 293 К: $\sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} = 485 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{\text{ртуть} - \text{бензол}} = 357 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$,

$$\sigma_{\text{ртуть} - \text{сероуглерод}} = 339 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2, \quad \sigma_{\text{бензол} - \text{воздух}} = 28,87 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2, \\ \sigma_{\text{сероуглерод} - \text{воздух}} = 32,42 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Решение. Рассчитаем коэффициенты растекания по Гаркинсу по формуле (46):

$$f_1 = \sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} - \sigma_{\text{бензол} - \text{воздух}} - \sigma_{\text{ртуть} - \text{бензол}} = \\ = (485 - 28,87 - 357) \cdot 10^{-3} = 99,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2, \\ f_2 = \sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} - \sigma_{\text{сероуглерод} - \text{воздух}} - \sigma_{\text{ртуть} - \text{сероуглерод}} = \\ = (485 - 32,42 - 339) \cdot 10^{-3} = 113,58 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Так как $f_2 > f_1$, то сероуглерод лучше растекается по поверхности ртути.

Задача 5. При 293 К поверхностное натяжение метилового спирта $\sigma = 22,61 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, его плотность $\rho = 0,792 \text{ г/см}^3$. На какую высоту поднимется спирт в стеклянных капиллярах радиусами 0,01 и 0,1 мм? При расчетах примите угол смачивания равным нулю.

Решение. Высоту поднятия метилового спирта в капиллярах найдем по уравнению Жюрена (48):

$$h_1 = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \Theta}{r \cdot \rho \cdot g} = \frac{2 \cdot 22,61 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{0,01 \cdot 10^{-3} \cdot 792 \cdot 9,81} = 0,582 \text{ м}, \\ h_2 = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \Theta}{r \cdot \rho \cdot g} = \frac{2 \cdot 22,61 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 792 \cdot 9,81} = 0,0582 \text{ м}.$$

Задача 6. Две вертикальные параллельные пластинки, находящиеся на расстоянии $d = 1 \text{ мм}$ друг от друга, частично погружены в жидкость. Угол смачивания пластинок жидкостью составляет 30° . Поверхностное натяжение жидкости равно 65 мДж/м^2 . Рассчитайте капиллярное давление Δp , а также силу притяжения между пластинами, если их размеры составляют $5 \times 5 \text{ см}$.

Решение. Величину капиллярного давления определим по уравнению

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

Таким образом, при смачивании поверхности пластинок будет происходить уменьшение внутреннего давления жидкости на 113,1 Па.

Силу притяжения между пластинами вычислим по следующему уравнению:

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

Такую силу нужно приложить перпендикулярно поверхности пластин, чтобы оторвать их друг от друга.

Задачи

1. Рассчитайте работу адгезии воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола к фторопласту. Известно, что углы смачивания фторопласта водой, глицерином, трикрезилфосфатом и бензолом составляют 108, 100, 75 и 46°, а значения поверхностного натяжения этих веществ на границе с воздухом соответственно равны 71,96; 63,2; 40,9 и 28,9 мДж/м².

2. При температуре 293 К угол смачивания водой кожи человека равен 75°, а полиэтилена – 103°. В каком случае работа адгезии больше и во сколько раз, если $\sigma_{\text{вода} - \text{воздух}} = 72,75 \text{ мДж/м}^2$?

3. Во сколько раз работа адгезии воды к золоту ($\Theta = 66^\circ$) больше работы адгезии воды к парафину ($\Theta = 110^\circ$)?

4. На поверхность ртути нанесли водный раствор уксусной кислоты. Угол смачивания составил 78°. Определите поверхностное натяжение на границе раздела фаз «ртуть – раствор кислоты», если $\sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} = 475 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_{\text{раствор} - \text{воздух}} = 30,3 \text{ мДж/м}^2$. Схематически изобразите каплю раствора уксусной кислоты на поверхности ртути, укажите угол смачивания и направление сил $\sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}}$, $\sigma_{\text{раствор} - \text{воздух}}$, $\sigma_{\text{ртуть} - \text{раствор}}$.

5. Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклянной пластине при 293 К, если известен угол смачивания $\Theta = 130^\circ$, а поверхностное натяжение $\sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} = 485 \text{ мДж/м}^2$. Найдите коэффициент растекания ртути по поверхности стекла. Схематически изобразите каплю ртути на поверхности стекла, покажите угол смачивания.

6. Вычислите работу адгезии воды к графиту, если $\Theta = 86^\circ$, $\sigma_{\text{вода} - \text{воздух}} = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Определите коэффициент растекания

воды по поверхности графита. Схематически изобразите каплю воды на поверхности графита, укажите угол смачивания и направление сил $\sigma_{\text{вода} - \text{воздух}}$, $\sigma_{\text{графит} - \text{воздух}}$, $\sigma_{\text{вода} - \text{графит}}$.

7. Найдите величину поверхностного натяжения на границе между двумя взаимно насыщенными жидкостями – толуолом и водой, если поверхностные натяжения этих взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом $\sigma_{\text{толуол} - \text{воздух}}^{\text{нас}} = 0,031 \text{ Дж/м}^2$ и $\sigma_{\text{вода} - \text{воздух}}^{\text{нас}} = 0,067 \text{ Дж/м}^2$.

8. Определите величину поверхностного натяжения на границе двух взаимно насыщенных жидкостей – хлороформа и воды, если поверхностные натяжения этих взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом $\sigma_{\text{хлороформ} - \text{воздух}}^{\text{нас}} = 0,0294 \text{ Дж/м}^2$ и $\sigma_{\text{вода} - \text{воздух}}^{\text{нас}} = 0,0598 \text{ Дж/м}^2$.

9. Рассчитайте коэффициент растекания бензола по поверхности тефлона при температуре 293 К, если угол смачивания $\Theta = 46^\circ$, а $\sigma_{\text{бензол} - \text{воздух}} = 28,9 \text{ мДж/м}^2$.

10. Будет ли *n*-октан растекаться по поверхности воды при 293 К, если поверхностное натяжение воды и *n*-октана на границе с воздухом равно 0,0728 и 0,0218 Дж/м² соответственно, а поверхностное натяжение на границе раздела фаз «*n*-октан – вода» – 0,0508 Дж/м²?

11. При температуре 298 К экспериментально получено значение коэффициента растекания гептанола по поверхности воды, равное 37 мДж/м². Вычислите поверхностное натяжение на границе раздела фаз «гептанол – вода», принимая значения поверхностного натяжения воды и гептанола на границе с воздухом равными 71,96 и 26,1 мДж/м² соответственно.

12. Определите, возможно ли растекание водного раствора валериановой кислоты по поверхности ртути при 293 К исходя из значений поверхностных натяжений: $\sigma_{\text{раствор} - \text{воздух}} = 25 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} = 485 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_{\text{ртуть} - \text{раствор}} = 329 \text{ мДж/м}^2$.

13. При температуре 293 К коэффициент растекания олеиновой кислоты по поверхности воды составляет 24,6 мДж/м². Рассчитайте поверхностное натяжение на границе раздела фаз «олеиновая кислота – вода», если поверхностное натяжение воды и олеиновой кислоты на границе с воздухом равно 72,8 и 32,5 мДж/м² соответственно. Будет ли кислота растекаться по поверхности воды?

14. Какое из веществ – йодистый этил или гептиловая кислота будет лучше растекаться по воде, если значения работы когезии соответственно равны $0,0498$ и $0,0556$ Дж/м², а значения работы адгезии – соответственно $0,0637$ и $0,0948$ Дж/м²? Объясните различие в коэффициентах растекания.

15. Определите, какое из веществ (бензол или гептиловая кислота) будет лучше растекаться по воде, если значения работы когезии соответственно равны $0,0577$ и $0,0556$ Дж/м², а значения работы адгезии – соответственно $0,0666$ и $0,0948$ Дж/м². Поясните различие в коэффициентах растекания.

16. Какое из веществ – сероуглерод или гептиловая кислота будет растекаться по воде, если значения работы когезии соответственно равны $0,0628$ и $0,0556$ Дж/м², а значения работы адгезии – соответственно $0,0558$ и $0,0948$ Дж/м²? Объясните различие в коэффициентах растекания.

17. Найдите поверхностное натяжение жидкости, если она поднимается на 80 мм в капилляре радиусом $0,1$ мм. Плотность жидкости $\rho = 998$ кг/м³, угол смачивания $\Theta = 15^\circ$.

18. Поверхностное натяжение уксусной кислоты при 293 К $\sigma_{\text{кислота} - \text{воздух}} = 27,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность кислоты $\rho = 1,049$ г/см³. На какую высоту поднимется уксусная кислота в стеклянных капиллярах радиусами $2,0$; $0,4$ и $0,02$ мм? При расчетах примите, что $\Theta = 0^\circ$.

19. Определите поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом при температуре 293 К, если в капилляре диаметром 2 мм она поднимается на высоту 15 мм. Угол смачивания равен 0° , плотность жидкости составляет $0,998$ г/см³ при этой температуре.

20. Жидкость, поверхностное натяжение которой на границе с воздухом равно $62 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², поднимается в капилляре на высоту 15 мм. Плотность жидкости $\rho = 0,998$ г/см³, угол смачивания $\Theta = 20^\circ$. Рассчитайте диаметр капилляра.

21. Вычислите поверхностное натяжение метанола на границе с воздухом при температуре 293 К, если в стеклянном капилляре диаметром $0,86$ мм он поднимается на высоту $1,35$ см. Плотность метанола составляет $0,79$ г/см³. Угол смачивания примите равным нулю.

22. Определите поверхностное натяжение ртути при температуре 293 К, если в стеклянном капилляре радиусом $0,2$ мм столбик ее опустился на $2,6$ см ниже уровня ртути в сосуде. Плотность

ртути составляет $13\,550\text{ кг/м}^3$ при указанной температуре. Угол смачивания равен 136° .

23. Рассчитайте, на какую высоту при $T = 293\text{ К}$ поднимется вода в капиллярах радиусами $3; 0,05\text{ мм}; 1\text{ мкм}$. Угол смачивания примите равным нулю. Плотность воды составляет 998 кг/м^3 , а поверхностное натяжение на границе с воздухом – $72,75 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$.

24. На сколько изменится разность между уровнями воды в двух капиллярах диаметрами $d_1 = 0,1\text{ мм}$ и $d_2 = 0,3\text{ мм}$ при нагревании от 293 до 343 К , если поверхностное натяжение воды на границе с воздухом при этих температурах соответственно равно $72,75$ и 64 мДж/м^2 ? Плотность воды составляет 998 кг/м^3 при 293 К и 978 кг/м^3 при 343 К . Углы смачивания примите равными нулю.

25. Между двумя параллельными пластинами находится слой воды толщиной $0,5\text{ мкм}$. Рассчитайте капиллярное давление, если угол смачивания $\Theta = 0^\circ$, поверхностное натяжение воды на границе с воздухом равно $71,96\text{ мДж/м}^2$. Определите силу, которую необходимо приложить, чтобы оторвать пластины друг от друга, если размер каждой пластины $10 \times 10\text{ см}$.

26. Капля воды массой $0,1\text{ г}$ введена между двумя параллельными стеклянными пластинами, причем угол смачивания $\Theta = 0^\circ$. Вычислите силу притяжения между пластинами, если они находятся друг от друга на расстоянии 1 мкм . Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом составляет $71,96\text{ мДж/м}^2$, плотность воды равна $0,997\text{ г/см}^3$.

27. Рассчитайте коэффициент растекания жидкости А по поверхности жидкости В, используя данные табл. 5.

Таблица 5

Исходные данные для задачи 27

Вариант	Жидкость А	Жидкость В	$\sigma_{\text{А-В}} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$\sigma_{\text{А-воздух}} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$\sigma_{\text{В-воздух}} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$
1	Бензол	Вода	35,0	28,9	72,7
2	Хлороформ	Вода	33,8	27,1	72,7
3	Вода	Ртуть	415,0	72,7	485,0
4	Ацетон	Ртуть	390,0	23,7	485,0
5	Изоамиловый спирт	Вода	5,0	23,7	72,7
6	n-Октан	Ртуть	378,0	21,8	485,0
7	Нитробензол	Вода	25,1	43,9	72,7

Окончание табл. 5

Вариант	Жидкость А	Жидкость В	$\sigma_{A-B} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$\sigma_{A-\text{воздух}} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$\sigma_{B-\text{воздух}} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$
8	Изопентан	Вода	48,3	15,1	72,7
9	Анилин	Вода	4,8	43,3	72,7
10	Сероуглерод	Вода	48,4	32,4	72,7
11	Бензол	Ртуть	357,0	28,9	485,0
12	Толуол	Вода	37,5	28,5	72,7
13	Гексан	Ртуть	376,0	18,5	485,0
14	<i>n</i> -Гептиловый спирт	Вода	7,7	27,5	72,7
15	<i>n</i> -Цимол	Вода	32,8	29,8	72,7
16	Бромформ	Вода	35,9	46,4	72,7
17	Олеиновая кислота	Вода	15,7	32,5	72,7
18	Вода	Анилин	4,8	72,7	43,3
19	Вода	Изопентан	48,3	72,7	15,1
20	Вода	Сероуглерод	48,4	72,7	32,4

Сделайте вывод о том, растекается ли жидкость А по поверхности жидкости В.

3 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. КОАГУЛЯЦИЯ

Дисперсными называют системы, состоящие как минимум из двух фаз, одна из которых является сплошной (*дисперсионная среда*), а другая фаза раздроблена и равномерно распределена в объеме дисперсной системы (*дисперсная фаза*). К дисперсным системам относят минералы, сплавы, гели, пасты, гидрозолы, дым, туман, пены, аэрозоли, многие продукты питания, косметические средства и др. При этом средний размер частиц дисперсной фазы может составлять от 1 нм до 10 мкм и выше.

По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды дисперсные системы делятся на два класса – лиофильные системы и лиофобные системы.

Леофильные дисперсные системы характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды, они образуются самопроизвольно. *Леофобные дисперсные системы* характеризуются слабым взаимодействием между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды, поэтому они не могут образоваться самопроизвольно.

3.1. Получение гидрозолей. Строение частиц дисперсной фазы гидрозоля. Коагуляция лиофобных дисперсных систем

Гидрозоли – это отдельный класс лиофобных дисперсных систем, у которых размер частиц дисперсной фазы составляет 10^{-7} – 10^{-9} м, а дисперсионной средой является вода. Гидрозоль с твердыми частицами дисперсной фазы (ДФ) можно получить методами физической и химической конденсации. В случае химической

конденсации дисперсная фаза возникает в пересыщенном растворе, который образуется вследствие протекания химической реакции (обмена, гидролиза и др.).

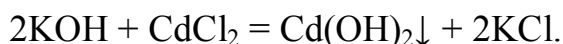
При получении гидрозолей методом химической конденсации по реакции обмена необходимо соблюдать следующие условия:

- в результате реакции должно образоваться труднорастворимое в воде соединение;

- одно из исходных веществ должно быть взято в избытке и выполнять роль стабилизатора.

Например, получим гидрозоль $\text{Cd}(\text{OH})_2$ по реакции обмена между водными растворами электролитов KOH и CdCl_2 . Электролит CdCl_2 возьмем в избытке, следовательно, он будет являться **электролитом-стабилизатором**.

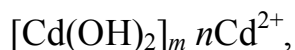
Запишем уравнение химической реакции, протекающей при сливании указанных растворов:



При протекании химической реакции в системе будут образовываться кристаллики новой фазы – труднорастворимого в воде гидроксида кадмия. Их называют **компактными агрегатами** и записывают следующим образом: $[\text{Cd}(\text{OH})_2]_m$.

Из трех видов ионов, присутствующих в растворе (Cd^{2+} , Cl^- , K^+), на незаряженной поверхности компактного агрегата $[\text{Cd}(\text{OH})_2]_m$ будут адсорбироваться ионы Cd^{2+} , так как только эти ионы (из присутствующих в растворе) способны достраивать кристаллическую решетку гидроксида кадмия.

В результате адсорбции ионов Cd^{2+} , которые называются **потенциалопределяющими ионами**, поверхность компактного агрегата приобретает избыточный положительный заряд. Вместе с компактным агрегатом потенциалопределяющие ионы образуют **ядро коллоидной частицы**:

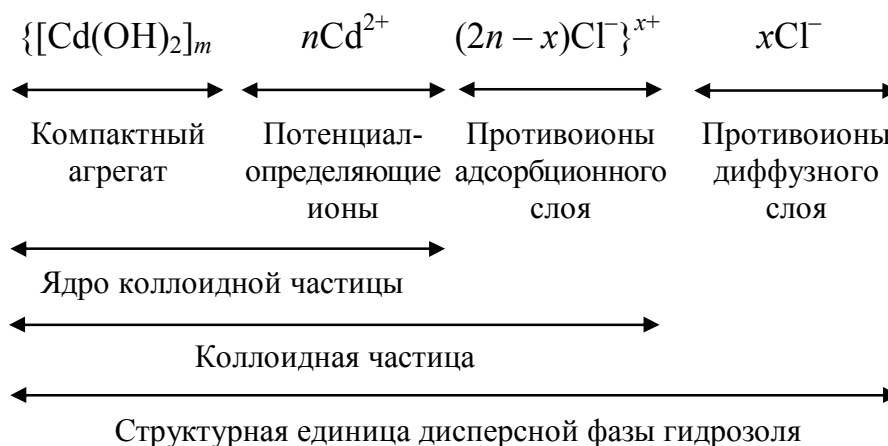


где n – количество ионов Cd^{2+} . Следовательно, суммарный заряд поверхности составит $+2n$. К положительно заряженной поверхности из раствора под действием электростатических сил притягиваются ионы противоположного знака (**противоионы**). В нашем случае противоионами будут ионы Cl^- . Они полностью компенси-

руют заряд поверхности. Суммарный заряд всех противоионов будет равен $-2n$.

Согласно теории Штерна, слой противоионов состоит из двух частей: одна находится в непосредственной близости к межфазной поверхности и образует *адсорбционный слой противоионов*, а другая – *диффузный слой противоионов*. Если количество противоионов в диффузном слое обозначить как x , то количество противоионов в адсорбционном слое составит $2n - x$.

Исходя из вышесказанного, *структурная единица* дисперсной фазы *гидрозоля* (СЕГ) имеет следующее строение:



Заряд коллоидной частицы равен алгебраической сумме зарядов потенциалопределяющих ионов и противоионов адсорбционного слоя: $n \cdot (+2) + (2n - x) \cdot (-1) = +x$.

В приведенном примере коллоидная частица заряжена положительно.

На рис. 12 схематично приведено строение структурной единицы полученного гидрозоля.

Между одноименно заряженными коллоидными частицами гидрозолей действуют электростатические силы отталкивания, которые обеспечивают агрегативную устойчивость гидрозолей, т. е. способность системы сохранять постоянную во времени дисперсность и индивидуальность частиц дисперсной фазы.

Действие различных факторов (перемешивание, встряхивание, нагревание, охлаждение, действие электрического поля, добавление химических реагентов и др.) приводит к потере устойчивости лиофобной дисперсной системы.

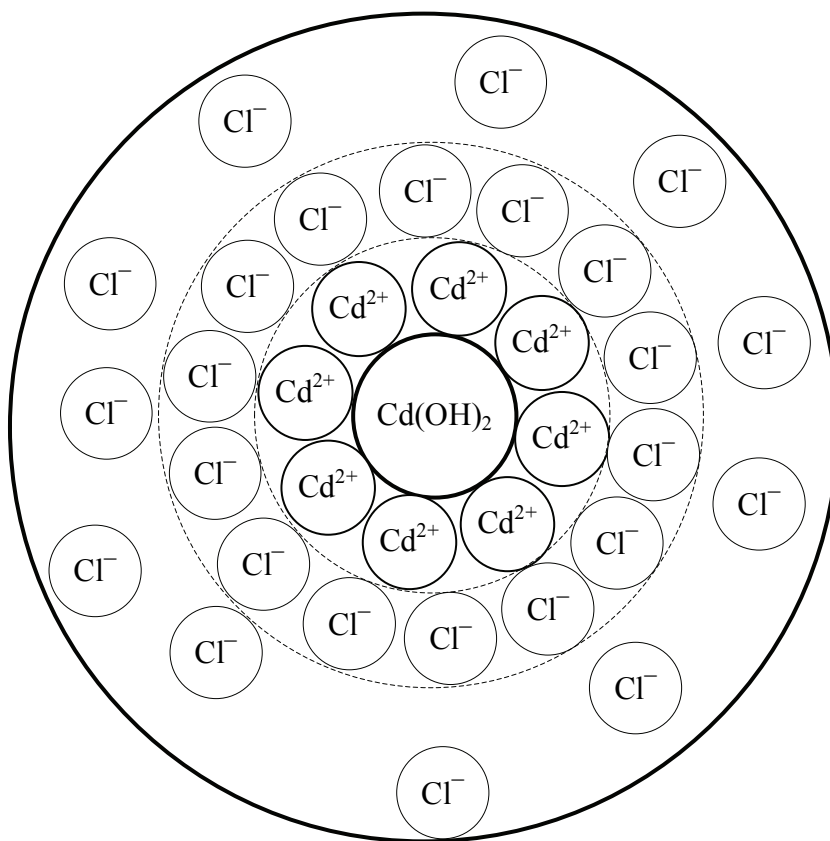


Рис. 12. Схематическое изображение строения структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля $\text{Cd}(\text{OH})_2$, стабилизированного CdCl_2

Потеря агрегативной устойчивости гидрозоля происходит в результате слипания твердых частиц дисперсной фазы с образованием агрегатов. Этот процесс называется **коагуляцией**.

Наибольший практический интерес представляет коагуляция под действием электролитов, которые называются **электролитами-коагуляторами**.

Количественно коагулирующее действие электролита характеризуют порогом коагуляции или коагулирующей способностью.

Порог коагуляции γ , моль/л, — это минимальное количество электролита, вызывающее за определенный промежуток времени видимый эффект коагуляции (помутнение, появление осадка, изменение цвета) 1 л золя. Порог коагуляции рассчитывают по формуле

$$\gamma = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}}}, \quad (49)$$

где $C_{\text{эл}}$ – концентрация электролита-коагулятора, моль/л; $V_{\text{эл}}$ – объем электролита-коагулятора, л; $V_{\text{золя}}$ – объем золя, взятого для коагуляции, л.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется **коагулирующей способностью электролита**:

$$\beta = \frac{1}{\gamma}. \quad (50)$$

Коагуляцию вызывает тот ион электролита-коагулятора, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидных частиц. Этот ион называется **ионом-коагулятором**.

Порог коагуляции зависит от величины заряда иона-коагулятора. В соответствии с правилом Шульце – Гарди с увеличением заряда иона-коагулятора порог коагуляции уменьшается. Экспериментально установлено, что значения порогов коагуляции, вызываемой электролитами с зарядами ионов-коагуляторов 1, 2, 3, относятся как сотни, десятки, единицы:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 \approx 100 : 10 : 1. \quad (51)$$

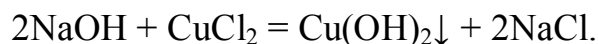
Например, для отрицательно заряженного гидрозоль ионами-коагуляторами являются катионы, и пороги коагуляции гидрозоль под действием различно заряженных катионов будут относиться следующим образом:

$$\gamma_{\text{K}^+} : \gamma_{\text{Mg}^{2+}} : \gamma_{\text{Al}^{3+}} \approx 100 : 10 : 1.$$

Примеры решения задач

Задача 1. Напишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоль, который получили при сливании 30 мл 0,003 М раствора NaOH и 30 мл 0,001 М раствора CuCl_2 .

Решение. Приведем уравнение химической реакции, протекающей при сливании указанных растворов:



Рассчитаем количества исходных веществ, присутствующих в системе до начала реакции:

$$n_{\text{NaOH}} = 0,003 \text{ моль/л} \cdot 0,03 \text{ л} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ моль},$$

$$n_{\text{CuCl}_2} = 0,001 \text{ моль/л} \cdot 0,03 \text{ л} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

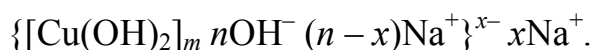
Установим, какое из реагирующих веществ взято в избытке, а какое – в недостатке. Согласно стехиометрическим коэффициентам, в уравнении химической реакции 2 моль NaOH реагируют с 1 моль CuCl₂, поэтому $3 \cdot 10^{-5}$ моль CuCl₂ должны прореагировать полностью с x моль NaOH:

$$x = \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{1} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль NaOH}.$$

По условию задачи в системе находится $9 \cdot 10^{-5}$ моль NaOH, следовательно, этот электролит взят в избытке, а CuCl₂ – в недостатке.

При протекании химической реакции в системе будут образовываться кристаллики новой фазы – труднорастворимого в воде Cu(OH)₂. Поскольку электролит NaOH взят в избытке, он будет являться электролитом-стабилизатором. Из трех видов ионов, присутствующих в растворе (Na⁺, OH[–], Cl[–]), на поверхности компактного агрегата [Cu(OH)₂]_м будут адсорбироваться потенциалопределяющие ионы – ионы OH[–], так как они могут достраивать кристаллическую решетку гидроксида меди. В результате электростатического взаимодействия к отрицательно заряженной поверхности будут притягиваться из раствора противоионы – ионы Na⁺.

Строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля будет иметь следующий вид:

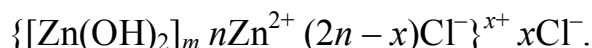


Задача 2. На коагуляцию 10 мл гидрозоля Zn(OH)₂, стабилизированного раствором ZnCl₂, израсходовано 3 мл 0,002 М раствора K₂SO₄. С помощью правила Шульце – Гарди определите величину порога коагуляции этого гидрозоля под действием электролита Ba(NO₃)₂. Рассчитайте коагулирующую способность электролита K₂SO₄.

Решение. Составим структурную единицу дисперсной фазы гидрозоля. Из условия задачи известно, что труднорастворимое соединение Zn(OH)₂ является компактным агрегатом, а электролит ZnCl₂ – электролитом-стабилизатором. Хлорид цинка в водном растворе будет присутствовать в виде ионов Zn²⁺ и Cl[–]. На незаря-

женной поверхности компактного агрегата $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_m$ будут адсорбироваться из раствора потенциалопределяющие ионы Zn^{2+} , так как из присутствующих в растворе ионов только ионы цинка могут достраивать кристаллическую решетку гидроксида цинка. Адсорбированные на поверхности потенциалопределяющие ионы Zn^{2+} в результате электростатического взаимодействия притягивают из раствора противоионы – ионы Cl^- .

Запишем строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля:



По формуле (49) определим порог коагуляции гидрозоля под действием электролита K_2SO_4 :

$$\gamma_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{Zn}(\text{OH})_2}} = \frac{0,002 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Из строения СЕГ видно, что коллоидная частица заряжена положительно, следовательно, ионами-коагуляторами будут анионы SO_4^{2-} (из электролита-коагулятора K_2SO_4) и NO_3^- (из электролита-коагулятора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Согласно правилу Шульце – Гарди (51), соотношение порогов коагуляции для ионов-коагуляторов SO_4^{2-} и NO_3^- должно быть следующим:

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} : \gamma_{\text{NO}_3^-} = 1 : 10. \quad (52)$$

Учитывая, что $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, из уравнения (52) получим:

$$\gamma_{\text{NO}_3^-} = \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 10}{1} = \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 10}{1} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, порог коагуляции гидрозоля при добавлении электролита $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ будет в 10 раз больше, чем при добавлении электролита K_2SO_4 .

Рассчитаем коагулирующую способность электролита K_2SO_4 по отношению к гидрозолю по формуле (50):

$$\beta_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{\gamma_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \frac{1}{6 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^3 \text{ л/моль.}$$

Задача 3. В первом опыте коагуляция 20 мл гидрозоля наблюдалась при добавлении 4 мл 0,003 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а во втором опыте – при приливании 12 мл 0,01 М раствора Na_2SO_4 . Определите, какой ион является ионом-коагулятором, и установите знак заряда коллоидной частицы.

Решение. Растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 являются электролитами-коагуляторами, так как при их добавлении происходит коагуляция гидрозоля. Вычислим пороги коагуляции гидрозоля при добавлении электролитов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 по формуле (49):

$$\gamma_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}}{V_{\text{золя}}} = \frac{0,003 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{золя}}} = \frac{0,01 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Найдем соотношение полученных выше порогов коагуляции:

$$\gamma_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} : \gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 6 \cdot 10^{-4} : 6 \cdot 10^{-3} = 1 : 10. \quad (53)$$

Установим, какие ионы (катионы Ca^{2+} и Na^+ или анионы SO_4^{2-} и NO_3^-) являются ионами-коагуляторами.

Предположим, что коллоидная частица заряжена положительно. Тогда ионы-коагуляторы должны иметь отрицательный заряд. В нашем случае это ионы NO_3^- из электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и SO_4^{2-} из электролита Na_2SO_4 . В соответствии с правилом Шульце – Гарди соотношение порогов коагуляции должно быть следующим:

$$\gamma_{\text{NO}_3^-} : \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10 : 1.$$

Из отношения (53) следует, что правило Шульце – Гарди в данном случае не выполняется.

Предположим, что коллоидная частица заряжена отрицательно. Тогда ионы-коагуляторы должны иметь положительный заряд. В нашем случае это катионы Ca^{2+} и Na^+ . В соответствии с правилом Шульце – Гарди соотношение порогов коагуляции золя при добавлении электролитов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 должно быть следующим:

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} : \gamma_{\text{Na}^+} = 1 : 10.$$

Из отношения (53) видно, что в данном случае правило Шульце – Гарди выполняется. Следовательно, ионами-коагуляторами являются катионы Ca^{2+} и Na^+ , а коллоидная частица заряжена отрицательно.

Задача 4. Экспериментально получена зависимость общего числа частиц n гидрозоля золота в 1 м^3 дисперсной системы от времени коагуляции τ , прошедшего с момента добавления электролита-коагулятора NaCl .

$\tau, \text{ с}$	0	125	250	375	425
$n \cdot 10^{-14}, \text{ част./м}^3$	20,20	8,08	5,05	3,67	3,31

Проверьте применимость уравнения Смолуховского для описания кинетики коагуляции данного золя. Графическим методом определите время половинной коагуляции θ и рассчитайте константу скорости коагуляции K .

Решение. Согласно теории Смолуховского, количество частиц n в 1 м^3 гидрозоля через некоторое время τ , прошедшее с момента добавления к нему электролита-коагулятора, можно вычислить по уравнению

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}, \quad (54)$$

где n_0 – начальное количество частиц дисперсной фазы в 1 м^3 гидрозоля; θ – время половинной коагуляции (время, за которое начальное количество частиц уменьшается в 2 раза), с.

Приведем это уравнение к линейному виду:

$$\frac{n_0}{n} = 1 + \frac{1}{\theta} \cdot \tau. \quad (55)$$

Для построения графика рассчитаем величины n_0/n в моменты времени τ и результаты сведем в таблицу.

$\tau, \text{ с}$	0	125	250	375	425
n_0/n	1,0	2,5	4,0	5,5	6,1

Построим график зависимости $n_0/n = f(\tau)$ (рис. 13).

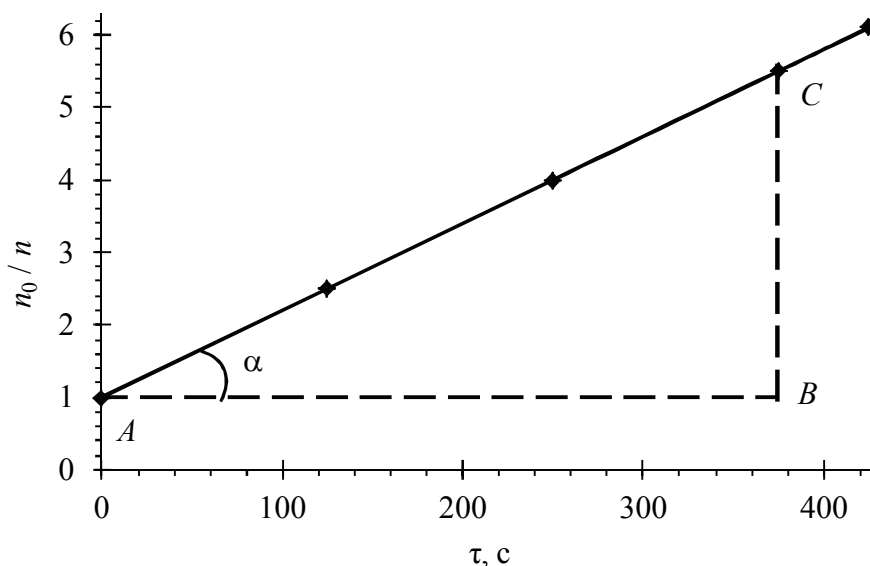


Рис. 13. К определению времени половинной коагуляции θ

Как видно из рис. 13, экспериментальные данные соответствуют линейной зависимости, что указывает на применимость уравнения Смолуховского.

Из графика найдем:

$$\frac{1}{\theta} = \operatorname{tg} \alpha,$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AB} = \frac{5,5 - 1}{375 - 0} = 0,012 \text{ с}^{-1},$$

$$\theta = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{1}{0,012} = 83,33 \text{ с}.$$

Вычислим константу скорости коагуляции K :

$$K = \frac{1}{n_0 \cdot \theta}, \quad (56)$$

$$K = \frac{1}{20,2 \cdot 10^{14} \cdot 83,33} = 5,94 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/(\text{част.} \cdot \text{с}).$$

Задачи

1. Запишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля и дайте название всем ее составляющим:

- а) Ag_3PO_4 , стабилизированного K_3PO_4 ;
- б) PbS , стабилизированного $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- в) FeCO_3 , стабилизированного Na_2CO_3 ;
- г) AlPO_4 , стабилизированного AlCl_3 .

2. Золь AgI получен в результате постепенного добавления 10 см^3 0,2%-ного раствора AgNO_3 к 20 см^3 0,01 М раствора KI . Напишите строение структурной единицы образовавшегося гидрозоля. Плотность раствора AgNO_3 примите равной 1 г/см^3 .

3. Запишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля, который может образоваться при сливании растворов:

- а) 22 см^3 0,006 М AgNO_3 и 15 см^3 0,004 М K_2S ;
- б) 10 см^3 0,005 М KOH и 30 см^3 0,008 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$;
- в) 45 см^3 0,002 М AlCl_3 и 40 см^3 0,008 М NaOH ;
- г) 90 см^3 0,008 М FeCl_3 и 30 см^3 0,005 М NaOH .

4. Золь бромида серебра получен путем добавления по каплям 2 см^3 1,7%-ного раствора AgNO_3 к 100 см^3 0,24%-ного раствора KBr . Напишите строение структурной единицы дисперсной фазы полученного золя и укажите метод его получения. При расчетах примите, что плотности растворов равны 1 г/см^3 .

5. При длительном стоянии сероводородной воды в результате окисления H_2S кислородом воздуха образуется сера в коллоидном состоянии. Запишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля серы и укажите метод его получения.

6. Какой объем 0,005 М раствора нитрата серебра надо прибавить к 20 см^3 0,015 М раствора хлорида натрия, чтобы получить золь AgCl с положительно заряженной коллоидной частицей? Напишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля и назовите все ее составляющие.

7. Для коагуляции 4 л гидрозоля Ag_2S , стабилизированного Na_2S , внесли 10 см^3 0,4 М раствора KNO_3 . Запишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля. Вычислите порог коагуляции гидрозоля при добавлении электролита $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Определите ионы-коагуляторы.

8. Коагуляция 50 см^3 гидрозоля As_2S_3 наступила при внесении 25 см^3 0,1 М раствора KCl . Рассчитайте коагулирующую способность электролита KCl по отношению к указанному золю.

9. Порог коагуляции гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с положительно заряженной коллоидной частицей может принимать следующие значения: $9,25 \cdot 10^{-3}$ и $9,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Используя правило Шульце –

Гарди, установите, какому из электролитов (NaNO_3 , BaCl_2 , K_2SO_4) соответствует каждое из указанных значений порога коагуляции.

10. Порог коагуляции некоторого гидрозоля с положительно заряженной коллоидной частицей при добавлении электролита KNO_3 составляет $2,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. С помощью правила Шульце – Гарди найдите пороги коагуляции этого гидрозоля под действием следующих электролитов: NaBr , K_3PO_4 , Na_2SO_4 .

11. Для получения гидрозоля слили 100 см^3 раствора CaCl_2 с концентрацией 0,03 мас. % и 250 см^3 0,001 М раствора AgNO_3 . Плотность раствора CaCl_2 примите равной 1 г/см^3 . Для изучения коагуляции к полученному гидрозолю AgCl добавляли следующие электролиты: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COONa и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Выберите электролит, под действием которого значение порога коагуляции указанного золя будет наименьшим. Ответ поясните.

12. Гидрозоль $\text{Al}(\text{OH})_3$ получен при сливании равных объемов 0,0095 М раствора KOH и 0,012 М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Выберите электролит (BaCl_2 , K_2SO_4 или NaNO_3), коагулирующая способность которого по отношению к полученному гидрозолю будет наибольшей. Ответ обоснуйте.

13. Гидрозоль AgI получен при сливании равных объемов растворов 0,14 М AgNO_3 и 0,16 М KI . Какой объем 0,01 М раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ потребуется для коагуляции 50 см^3 этого гидрозоля, если $\gamma_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л? Используя правило Шульце – Гарди, рассчитайте коагулирующую способность электролитов KNO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ по отношению к указанному гидрозолю.

14. Для коагуляции 100 см^3 гидрозоля $\text{Zn}(\text{OH})_2$ понадобилось 20 см^3 0,15 М раствора BaCl_2 . Определите ионы-коагуляторы и знак заряда коллоидной частицы, если известно, что порог коагуляции этого гидрозоля под действием электролита K_2SO_4 составляет 0,003 моль/л.

15. Для коагуляции 100 см^3 гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ потребовалось 2 см^3 0,1 М раствора BaCl_2 , а для коагуляции 50 см^3 этого же золя – 5 см^3 0,2 М раствора Na_2SO_4 . Определите ионы-коагуляторы. Самостоятельно выбрав электролит-стабилизатор, напишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля.

16. Для коагуляции 20 см^3 гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабилизированного FeCl_3 , понадобилось 5 см^3 раствора K_2SO_4 . Вычислите концентрацию раствора этого электролита, если известно, что

порог коагуляции этого же гидрозоля под действием электролита BaCl_2 составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

17. Коагуляция 100 см^3 некоторого гидрозоля в первом опыте наблюдалась при добавлении 5 см^3 $0,004 \text{ М}$ раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, а во втором опыте коагуляция 10 см^3 этого же гидрозоля произошла при внесении 10 см^3 $0,02 \text{ М}$ раствора Na_3PO_4 . Определите, какие ионы являются ионами-коагуляторами, и установите знак заряда коллоидной частицы гидрозоля.

18. Пороги коагуляции некоторого гидрозоля для электролитов MgCl_2 и Na_2SO_4 составляют $0,025$ и $0,0025$ моль/л соответственно. Установите знак заряда коллоидной частицы гидрозоля и укажите ионы-коагуляторы. Рассчитайте, какой объем $0,02 \text{ М}$ раствора Na_2SO_4 необходимо добавить к 100 см^3 гидрозоля, чтобы вызвать его коагуляцию.

19. Как изменится величина порога коагуляции гидрозоля $\text{Zn}(\text{OH})_2$, если для коагуляции 10 см^3 этого гидрозоля вместо электролита NaNO_3 использовать K_2SO_4 ? Концентрации и объемы электролитов, пошедших на коагуляцию, составляют:

Электролит	NaNO_3	K_2SO_4
C , моль/л	0,1	0,02
V , см^3	3,0	1,5

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля, самостоятельно подобрав электролит-стабилизатор.

20. Порог коагуляции гидрозоля металлического золота с положительно заряженными коллоидными частицами под действием электролита NaCl составляет 24 ммоль/л . Вычислите объем $0,03 \text{ М}$ раствора K_2SO_4 , который необходимо взять для коагуляции 50 см^3 этого гидрозоля.

21. Методом химической конденсации получите гидрозоль А согласно варианту (табл. 6). Приведите строение структурной единицы дисперсной фазы полученного гидрозоля и назовите все ее составляющие. Рассчитайте порог коагуляции полученного гидрозоля под действием электролита В, если известно, что коагуляция произошла при добавлении V_B электролита В концентрацией C_B к 80 см^3 гидрозоля. Укажите ион-коагулятор. С помощью правила Шульце – Гарди определите величину порога коагуляции золя при добавлении электролита-коагулятора D.

Таблица 6

Исходные данные для задачи 21

Вариант	Гидрозоль А	Электролит-коагулятор В	V_{B_3} см ³	C_B , моль/л	Электролит-коагулятор D
1	Zn(OH) ₂ , стабилизированный ZnCl ₂	Na ₂ SO ₄	10	0,015	NaI
2	BaSO ₄ , стабилизированный Na ₂ SO ₄	KCl	15	0,012	AlCl ₃
3	AgI с положительно заряженной коллоидной частицей	Zn(NO ₃) ₂	12	0,010	CH ₃ COONa
4	FeCO ₃ , стабилизированный Na ₂ CO ₃	KNO ₃	14	0,013	Na ₂ SO ₄
5	Ag ₂ S, стабилизированный Na ₂ S	KCl	16	0,012	Ba(NO ₃) ₂
6	AgCl с отрицательно заряженной коллоидной частицей	KNO ₃	9	0,050	Zn(NO ₃) ₂
7	AlPO ₄ , стабилизированный AlCl ₃	ZnCl ₂	10	0,008	Na ₂ SO ₄
8	Ag ₂ SO ₄ , стабилизированный K ₂ SO ₄	KNO ₃	12	0,013	ZnCl ₂
9	Mg(OH) ₂ с положительно заряженной коллоидной частицей	BaCl ₂	11	0,012	K ₂ SO ₄
10	Fe(OH) ₃ , стабилизированный KOH	Na ₂ SO ₄	15	0,009	Ba(NO ₃) ₂
11	FeS с отрицательно заряженной коллоидной частицей	MgCl ₂	17	0,002	Na ₂ SO ₄
12	Sn(OH) ₂ , стабилизированный NaOH	Ba(NO ₃) ₂	9	0,080	KCl
13	PbI ₂ с положительно заряженной коллоидной частицей	KNO ₃	8	0,090	NaNO ₃
14	HgS, стабилизированный Na ₂ S	KCl	13	0,020	Mg(NO ₃) ₂
15	CaCO ₃ с положительно заряженной коллоидной частицей	NaNO ₃	14	0,019	KCl

Вариант	Гидрозоль А	Электролит-коагулятор В	V_B , см ³	C_B , моль/л	Электролит-коагулятор D
16	PbBr ₂ с отрицательно заряженной коллоидной частицей	CH ₃ COONa	16	0,007	ZnBr ₂
17	Ag ₃ PO ₄ , стабилизированный Na ₃ PO ₄	KF	17	0,001	NaNO ₃
18	Fe(OH) ₃ с положительно заряженной коллоидной частицей	KCl	14	0,005	Na ₂ SO ₄
19	CaCO ₃ , стабилизированный Na ₂ CO ₃	KNO ₃	10	0,020	AlCl ₃
20	AgI, стабилизированный KI	KF	13	0,009	NaNO ₃

22. Найдите значение константы скорости коагуляции гидрозоля серы под действием хлорида алюминия, используя следующие экспериментальные данные.

τ , с	0	2	4	10
$n \cdot 10^{-17}$, част./м ³	16,00	0,99	0,50	0,20

23. При изучении коагуляции золя бентонитовой глины в воде получены следующие данные.

τ , с	335	510	600	800
$n \cdot 10^{-14}$, част./м ³	2,52	1,92	1,75	1,49

Начальное количество частиц в 1 м³ золя $n_0 = 5 \cdot 10^{14}$ част./м³. Проверьте применимость уравнения Смолуховского для описания данных по кинетике коагуляции. Графически определите время половинной коагуляции и рассчитайте значение константы скорости коагуляции.

24. Проверьте применимость теории Смолуховского к коагуляции суспензии каолина в воде, используя следующие экспериментальные данные.

τ , с	0	100	175	250	400	500
$n \cdot 10^{-14}$, част./м ³	5,00	3,78	3,23	2,86	2,22	1,96

3.2. Молекулярно-кинетические свойства. Седиментационно-диффузионное равновесие. Седиментация

В свобододисперсных системах, в зависимости от размеров частиц, возможны различные молекулярно-кинетические явления: броуновское движение, диффузия, осмос и др.

Броуновским движением называется непрерывное, хаотическое, равновероятное для всех направлений движение частиц дисперсной фазы за счет воздействия на них молекул жидкой или газообразной дисперсионной среды. Количественной мерой перемещения взвешенной в среде частицы является величина среднего сдвига частицы $\bar{\Delta}$ за некоторое время τ .

Диффузия (от лат. *diffusion* – распространение) – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды под влиянием теплового броуновского движения. Основной характеристикой процесса диффузии является величина коэффициента диффузии D .

А. Эйнштейн и М. Смолуховский, постулируя единство природы броуновского и теплового движения, установили количественную связь между средним сдвигом частицы $\bar{\Delta}$ и коэффициентом диффузии D :

$$\bar{\Delta}^2 = 2 \cdot D \cdot \tau, \quad (57)$$

или

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau}, \quad (58)$$

где $\bar{\Delta}^2$ – среднеквадратичный сдвиг частицы по выбранному направлению (по одной из осей координат) за время τ , м²; D – коэффициент диффузии частицы, м²/с; τ – время между моментами измерения расстояний движущейся частицы, с; $\bar{\Delta}$ – средний сдвиг частицы, м.

Выражения (57) и (58) являются формами уравнения Эйнштейна – Смолуховского.

Коэффициент диффузии можно рассчитать по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{B}, \quad (59)$$

где k_B – константа Больцмана $\left(k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \right)$;

T – температура, К; B – коэффициент трения, Н · с/м.

Учитывая, что коэффициент трения для сферических частиц

$$B = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r, \quad (60)$$

где η – динамическая вязкость, Па · с; r – радиус частиц, м, формула (59) с учетом (60) примет следующий вид:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}. \quad (61)$$

Осмоз наблюдается в том случае, если золь или истинный раствор отделить от чистой дисперсионной среды (растворителя) полупроницаемой перегородкой или мембраной, которая пропускает молекулы среды (растворителя), но не пропускает частицы (или молекулы растворенного вещества). В такой системе возникает поток дисперсионной среды (растворителя) от большей ее концентрации к меньшей. В результате перемещения дисперсионной среды (растворителя) через мембрану создается избыточное давление, называемое осмотическим.

Осмотическое давление – это такое избыточное давление, которое нужно приложить к золю (раствору), чтобы прекратить перенос дисперсионной среды (растворителя) через мембрану.

Величина осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов определяется с помощью уравнения Вант-Гоффа:

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (62)$$

где π – осмотическое давление, Па; C – молярная концентрация, моль/м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/К; T – температура, К.

При рассмотрении осмоса в дисперсных системах вместо молярной концентрации вводят понятие частичной концентрации v – число частиц дисперсной фазы в единице объема дисперсной системы, част./м³.

Частичная концентрация связана с молярной концентрацией следующим соотношением:

$$v = C \cdot N_A. \quad (63)$$

Преобразуем уравнение (62) с учетом формулы (63):

$$\pi = \frac{v}{N_A} \cdot R \cdot T. \quad (64)$$

Процесс оседания частиц под действием силы тяжести называется **седиментацией** (от лат. *sedimentum* – осадок), а процесс их всплывания – **обратной седиментацией**.

Скорость седиментации, при которой происходит оседание частиц с некоторой высоты, рассчитывается по формуле

$$\vartheta = \frac{h}{\tau}, \quad (65)$$

где ϑ – скорость седиментации частиц, м/с; h – высота, с которой происходит оседание частиц, м; τ – время оседания частиц, с.

Если движение потока частиц ламинарное и может быть описано уравнением Стокса, то скорость оседания (всплывания) частиц в гравитационном поле ϑ связана с их размером следующим соотношением:

$$\vartheta = \frac{V \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (66)$$

где V – объем частицы, м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; ρ и ρ_0 – плотность частицы и дисперсионной среды соответственно, кг/м³; η – динамическая вязкость, Па · с; r – радиус частиц, м.

С учетом того, что объем частиц сферической формы $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$, выражение для скорости седиментации (66) примет следующий вид:

$$\vartheta = \frac{2 \cdot g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9 \cdot \eta}. \quad (67)$$

Определив экспериментально скорость седиментации частиц дисперсной фазы, можно рассчитать их радиус:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot g}{2 \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)}}. \quad (68)$$

В дисперсных системах, частицы которых одновременно участвуют в процессе седиментации и в тепловом движении, когда седиментационный поток становится равным диффузионному потоку частиц, устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, которое описывается *гипсометрическим законом Лапласа – Перрена*:

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{N_A \cdot V \cdot g}{R \cdot T} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_2 - h_1), \quad (69)$$

где v_h и v_0 – частичная концентрация, т. е. число частиц в единице объема дисперсной системы на расстояниях h_1 и h_2 от дна сосуда, част./м³; V – объем частицы, м³/част.; ρ и ρ_0 – плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно, кг/м³.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте коэффициент диффузии и среднеквадратичный сдвиг частицы гидрозоля за 10 с при температуре 293 К, если радиус частиц равен 50 нм, вязкость дисперсионной среды составляет $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение. Найдем коэффициент диффузии, используя преобразованное уравнение Эйнштейна (61):

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

Среднеквадратичный сдвиг частицы за промежуток времени $\tau = 10$ с определим по уравнению (57):

$$\overline{\Delta}^2 = 2 \cdot D \cdot \tau = 2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10 = 8,58 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2.$$

Задача 2. Коэффициент диффузии молекул арабинозы в воде при 291 К составляет $5,4 \cdot 10^{-5}$ м²/сут. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Вычислите радиус молекулы (в метрах) и молярную

массу органического вещества. Плотность арабинозы составляет $1,618 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Переведем коэффициент диффузии в квадратные метры в секунду ($1 \text{ сут} = 24 \text{ ч} = 86\,400 \text{ с}$):

$$D = \frac{5,4 \cdot 10^{-5}}{86\,400} = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Выразим радиус молекулы арабинозы из формулы (61) и считаем его:

$$r = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D \cdot N_A} = \frac{8,314 \cdot 291}{6 \cdot 3,14 \cdot 1,06 \cdot 10^{-3} \cdot 6,25 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 3,22 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Найдем молярную массу арабинозы с учетом того, что частицы имеют сферическую форму:

$$\begin{aligned} M &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N_A \cdot \rho = \\ &= \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (3,22 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,618 \cdot 10^3 = \\ &= 0,136 \text{ кг/моль}. \end{aligned}$$

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

Решение. Для того чтобы рассчитать средний сдвиг, необходимо найти радиус частиц, используя уравнение (7):

$$r = \frac{3}{\rho \cdot S_{\text{уд}}} = \frac{3}{2700 \cdot 1,1 \cdot 10^4} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Подставим уравнение (61) в (58) и вычислим средний сдвиг частицы кремнезема:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{k_B \cdot T \cdot \tau}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \cdot 4}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}} = 4,14 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Задача 4. Гидрозо́ль сульфи́да мышья́ка содержит 7,2 кг As_2S_3 в 1 м³ зо́ля. Средний диаметр частиц As_2S_3 составляет $2 \cdot 10^{-8}$ м. Рассчитайте частичную концентрацию гидрозо́ля и его осмотическое давление при 273 К, если плотность сульфи́да мышья́ка равна $2,8 \cdot 10^3$ кг/м³. Предполагая, что сульфид мышьяка образует истинный раствор такой же массовой концентрации, как и гидрозо́ль сульфи́да мышья́ка, определите частичную концентрацию гидрозо́ля и осмотическое давление. Во сколько раз осмотическое давление гидрозо́ля меньше осмотического давления предполагаемого истинного раствора?

Решение. Найдем общий объем частиц дисперсной фазы в 1 м³ зо́ля:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,2}{2,8 \cdot 10^3} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Используя уравнение (6), вычислим объем одной частицы зо́ля, принимая ее форму сферической:

$$V_{\text{част}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 = \frac{1}{6} \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-8})^3 = 4,19 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3/\text{част}.$$

Рассчитаем число частиц в 1 м³ зо́ля (частичную концентрацию зо́ля):

$$v = \frac{V}{V_{\text{част}}} = \frac{2,57 \cdot 10^{-3}}{4,19 \cdot 10^{-24}} = 6,13 \cdot 10^{20} \text{ част./м}^3.$$

Определим осмотическое давление зо́ля по уравнению (64):

$$\pi_{\text{зо́ля}} = \frac{v}{N_A} \cdot R \cdot T = \frac{6,13 \cdot 10^{20}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 8,314 \cdot 273 = 2,31 \text{ Па}.$$

Используя уравнение (62), вычислим осмотическое давление предполагаемого истинного раствора сульфи́да мышья́ка с учетом того, что молярная масса сульфи́да мышья́ка составляет 246 г/моль:

$$\begin{aligned} \pi_{\text{раствора}} &= C \cdot R \cdot T = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T = \\ &= \frac{7,2}{0,246 \cdot 1} \cdot 8,314 \cdot 273 = 6,64 \cdot 10^4 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Найдем, во сколько раз осмотическое давление гидрозоля меньше осмотического давления предполагаемого истинного раствора:

$$\frac{\pi_{\text{раствора}}}{\pi_{\text{золя}}} = \frac{6,64 \cdot 10^4}{2,31} = 28\,745.$$

Таким образом, осмотическое давление гидрозоля сульфид мышьяка примерно в 30 000 раз меньше того осмотического давления, которое оказал бы истинный раствор этого соединения той же концентрации.

Задача 5. Осмотическое давление монодисперсного гидрозоля золота концентрацией 1 кг/м^3 равно $1,87 \text{ Па}$. Рассчитайте коэффициент диффузии и удельную поверхность частиц гидрозоля при 293 К , если плотность частиц золота составляет $19\,300 \text{ кг/м}^3$, а вязкость дисперсионной среды равна $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Решение. Из формулы (64) выразим и определим частичную концентрацию гидрозоля золота:

$$\nu = \frac{\pi \cdot N_A}{R \cdot T} = \frac{1,87 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{8,314 \cdot 293} = 4,6 \cdot 10^{20} \text{ част./м}^3,$$

т. е. в 1 м^3 гидрозоля содержится $4,6 \cdot 10^{20}$ частиц.

Из условия задачи следует, что концентрация гидрозоля золота составляет 1 кг/м^3 , следовательно, в 1 м^3 золя содержится 1 кг частиц. Найдем массу одной частицы гидрозоля, разделив массу всех частиц на их количество:

$$m_{\text{част}} = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{20}} = 2,17 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Вычислим объем одной частицы гидрозоля:

$$V = \frac{m_{\text{част}}}{\rho} = \frac{2,17 \cdot 10^{-21}}{19\,300} = 1,12 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3.$$

Определим радиус частицы гидрозоля золота:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,12 \cdot 10^{-25}}{4 \cdot 3,14}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Коэффициент диффузии частиц гидрозоля золота рассчитаем по формуле (61):

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-9}} = 7,15 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Вычислим удельную поверхность частиц гидрозоля золота сферической формы, используя формулу (7):

$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{\rho \cdot r} = \frac{3}{19\,300 \cdot 3 \cdot 10^{-9}} = 51\,813 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Задача 6. Определите высоту, на которой частичная концентрация дисперсной фазы гидрозоля золота уменьшится в 2 раза при температуре 293 К. Диаметр сферических частиц гидрозоля равен $2 \cdot 10^{-9}$ м, плотность золота составляет $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсионной среды равна $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Преобразовав формулу (6), рассчитаем объем сферической частицы гидрозоля золота:

$$V = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 = \frac{1}{6} \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-9})^3 = 4,19 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3.$$

Найдем высоту, на которой число частиц уменьшится в 2 раза, используя уравнение (69):

$$\begin{aligned} \Delta h &= \frac{\ln \frac{v_0}{v_h} \cdot R \cdot T}{N_A \cdot g \cdot V \cdot (\rho - \rho_0)} = \\ &= \frac{\ln 2 \cdot 8,314 \cdot 293}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9,81 \cdot 4,19 \cdot 10^{-27} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3} = 3,73 \text{ м}. \end{aligned}$$

Следовательно, на высоте 3,73 м число частиц гидрозоля золота уменьшится в 2 раза.

Задача 7. Частицы бентонита дисперсностью $8 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$ оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время, которое потребуется для оседания частиц на глубину 0,1 м, если плотность бентонита составляет $2,1 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды равна $1,1 \text{ г/см}^3$, вязкость среды составляет $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Решение. Зная дисперсность, вычислим радиус частицы бентонита:

$$r = \frac{1}{2 \cdot D} = \frac{1}{2 \cdot 8 \cdot 10^4} = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Рассчитаем скорость оседания частиц по уравнению (67):

$$\begin{aligned} g &= \frac{2 \cdot g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9 \cdot \eta} = \frac{2 \cdot 9,81 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot (6,25 \cdot 10^{-6})^2}{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.} \end{aligned}$$

Выразим из формулы (65) время оседания частиц:

$$\tau = \frac{h}{g} = \frac{0,1}{4,26 \cdot 10^{-5}} = 2\,347 \text{ с.}$$

Задачи

1. Удельная поверхность сферических частиц дисперсной фазы гидрозоля оксида кремния $S_{\text{уд}} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность частиц дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при температуре 293 К. Вычислите средний сдвиг частицы дисперсной фазы гидрозоля за промежуток времени $\tau = 4 \text{ с}$.

2. Средний сдвиг частицы дисперсной фазы гидрозоля за время $\tau = 4 \text{ с}$ равен $3,85 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, плотность частиц дисперсной фазы гидрозоля $\rho = 2,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ при температуре $T = 293 \text{ К}$. Определите удельную поверхность сферических частиц дисперсной фазы данного гидрозоля.

3. Рассчитайте средний сдвиг частицы дисперсной фазы гидрозоля за время $\tau = 5 \text{ с}$ и ее радиус, если коэффициент диффузии частиц $D = 21,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при температуре $T = 293 \text{ К}$.

4. Определите частичную концентрацию (част./м^3) гидрозоля Al_2O_3 , используя следующие данные: концентрация дисперсной фазы гидрозоля составляет $0,2 \text{ кг/м}^3$, ее плотность $\rho = 3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$,

вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с при температуре 293 К. Коэффициент диффузии сферических частиц данного гидрозоля $D = 2,5 \cdot 10^{-6}$ м²/сут.

5. Для частиц дисперсной фазы золя золота с радиусом $r_1 = 1 \cdot 10^{-8}$ м коэффициент диффузии в воде $D = 1,84 \cdot 10^{-6}$ м²/сут. Рассчитайте коэффициент диффузии для частиц золя золота, которые имеют радиус $r_2 = 0,5 \cdot 10^{-6}$ м ($T = 293$ К).

6. Вычислите коэффициент диффузии и средний сдвиг частицы дисперсной фазы аэрозоля за 15 с при температуре 298 К, если радиус частиц дисперсной фазы $r = 1 \cdot 10^{-8}$ м, вязкость дисперсионной среды $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4}$ Па · с.

7. Определите осмотическое давление гидрозоля SiO₂, если $1 \cdot 10^{-3}$ м³ дисперсной системы содержат $3 \cdot 10^{-3}$ кг дисперсной фазы. Удельная поверхность частиц дисперсной фазы гидрозоля $S_{уд} = 2,7 \cdot 10^5$ м²/кг, их плотность $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³ при температуре 298 К.

8. Рассчитайте осмотическое давление гидрозоля со сферической формой частиц дисперсной фазы, если концентрация дисперсной фазы 7 кг/м³. Дисперсность данного гидрозоля $D = 6 \cdot 10^7$ м⁻¹, плотность вещества дисперсной фазы $\rho = 2,1 \cdot 10^3$ кг/м³ при температуре 298 К.

9. Концентрация дисперсной фазы гидрозоля As₂S₃ составляет 8,4 кг/м³, объем сферической частицы гидрозоля $V = 4,19 \cdot 10^{-24}$ м³, плотность вещества дисперсной фазы $\rho = 2,8 \cdot 10^3$ кг/м³ при температуре 298 К. Найдите осмотическое давление данного гидрозоля.

10. Вычислите осмотическое давление гидрозоля ванадия при 288 К, если массовая концентрация частиц золя составляет 0,015 кг/м³, длина ребра кубической частицы равна $1,8 \cdot 10^{-9}$ м, плотность ванадия при указанной температуре составляет $5,89 \cdot 10^3$ кг/м³.

11. Осмотическое давление гидрозоля золота с концентрацией дисперсной фазы 3,2 кг/м³ равно 4,2 Па при 293 К. Рассчитайте коэффициент диффузии сферических частиц этого гидрозоля, если их плотность $\rho = 19,3 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость дисперсионной среды $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4}$ Па · с при температуре 298 К.

12. Используя уравнение седиментационно-диффузионного равновесия, определите высоту, на которой частичная концентрация дисперсной фазы гидрозоля SiO₂ с радиусом частиц $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м станет вдвое меньше первоначальной. Плотность частиц дисперсной

фазы гидрозоля $\rho = 2,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ при температуре 293 К.

13. Во сколько раз уменьшится частичная концентрация дисперсной фазы аэрозоля на высоте $h = 0,12 \text{ м}$ по сравнению с первоначальной в процессе оседания частиц? Радиус сферических частиц дисперсной фазы аэрозоля $r = 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, их плотность $\rho = 1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ при $T = 298 \text{ К}$. Плотностью воздуха можно пренебречь ($\rho_0 = 0$).

14. Вычислите радиус частиц дисперсной фазы гидрозоля, если известно, что в процессе оседания концентрация частиц на высоте $h = 0,15 \text{ м}$ уменьшилась в 2,7 раза относительно первоначальной. Плотность сферических частиц дисперсной фазы гидрозоля $\rho = 4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ при температуре 293 К.

15. Определите удельную поверхность частиц дисперсной фазы гидрозоля селена, если частичная концентрация гидрозоля на высоте $h = 0,08 \text{ м}$ уменьшилась в 2,2 раза по сравнению с первоначальной. Плотность сферических частиц дисперсной фазы данного гидрозоля $\rho = 4,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ при температуре 293 К.

16. Какое время потребуется для оседания частиц монодисперсной суспензии в водной среде под действием силы тяжести на глубину $h = 0,2 \text{ м}$ (расстояние от поверхности жидкости до чашечки весов)? Плотность частиц $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, их радиус $r = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, вязкость воды $\eta = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, плотность воды $\rho_0 = 999 \text{ кг/м}^3$ при температуре 288 К.

17. Радиус частиц дисперсной фазы монодисперсной водной суспензии $r = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, плотность $\rho = 2,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, время их полного оседания в воде на чашечку весов $\tau = 8 \text{ мин}$. Определите глубину оседания частиц суспензии, если плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при температуре 293 К.

18. Вычислите радиус частиц дисперсной фазы суспензии кварца в водной среде, используя данные седиментационного анализа при $T = 298 \text{ К}$: глубина оседания частиц $h = 0,1 \text{ м}$ (расстояние от поверхности жидкости до чашечки весов), время полного оседания частиц $\tau = 2 \text{ ч}$, плотность кварца $\rho = 2,65 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость воды $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

19. Рассчитайте удельную поверхность сферических частиц монодисперсной водной суспензии, если глубина их оседания под действием силы тяжести $h = 0,2$ м, а время полного оседания $\tau = 1200$ с. Плотность вещества дисперсной фазы суспензии $\rho = 2,5 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с при температуре 293 К.

20. Определите время, за которое все сферические частицы монодисперсной суспензии Al_2O_3 в водной среде осядут под действием силы тяжести на глубину 10 см (расстояние от поверхности жидкости до чашечки весов). Удельная поверхность частиц дисперсной фазы $S_{уд} = 37,5$ м²/кг, их плотность $\rho = 2 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с при 293 К.

21. Вычислите время, за которое все сферические частицы стекла с плотностью $\rho = 2,5 \cdot 10^3$ кг/м³ осядут в воде под действием силы тяжести на глубину 10 см. Дисперсность частиц стекла $D = 1 \cdot 10^6$ м⁻¹, плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с при температуре 293 К.

3.3. Электрокинетические свойства дисперсных систем

Для дисперсных систем с заряженными частицами дисперсной фазы характерны электрокинетические явления, которые разделяют на прямые и обратные.

Прямыми электрокинетическими явлениями называют такие явления, при которых происходит движение одной фазы относительно другой, обусловленное приложенным внешним электрическим полем. К этим явлениям относят электрофорез и электроосмос.

Обратными электрокинетическими явлениями называют явления, при которых возникновение разности потенциалов происходит в результате перемещения одной фазы относительно другой под действием гидродинамических сил. К этим явлениям относят потенциал течения и потенциал оседания (седиментации).

Протекание электрокинетических явлений обуславливается наличием на поверхности частиц дисперсной фазы двойного

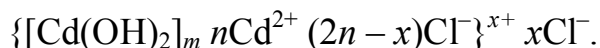
электрического слоя (ДЭС). Согласно теории Штерна, двойной электрический слой состоит из потенциалопределяющих ионов, противоионов адсорбционного и диффузного слоев.

При протекании прямых и обратных электрокинетических явлений происходит разрыв ДЭС по границе или плоскости, называемой *плоскостью скольжения*. Потенциал на ее границе называют электрокинетическим, или ζ -потенциалом (дзета-потенциалом).

Положение плоскости скольжения зависит от многих факторов (концентрация ионов в растворе или дисперсионной среде, температура, величина внешнего электрического поля и др.), но часто совпадает с границей адсорбционного и диффузного слоев противоионов. В этом случае величина ζ -потенциала и его знак определяются зарядом коллоидной частицы. Очевидно, что от знака ζ -потенциала зависит направление движения частиц дисперсной фазы, а от его величины – скорость их перемещения в электрическом поле (при электрофорезе).

Электрофорез – это явление перемещения заряженных частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля к одному из электродов.

Рассмотрим электрофорез в гидрозоле гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, стабилизированного CdCl_2 . Частицы дисперсной фазы гидрозоля будут иметь следующее строение:



При электрофорезе под действием приложенного внешнего электрического поля положительно заряженные коллоидные частицы $\{[\text{Cd}(\text{OH})_2]_m n\text{Cd}^{2+} (2n - x)\text{Cl}^-\}^{x+}$ будут перемещаться к отрицательному электроду. Поскольку знак ζ -потенциала совпадает со знаком заряда коллоидной частицы, то для рассмотренного гидрозоля $\zeta > 0$.

Зная линейную скорость движения коллоидных частиц v в электрическом поле, по уравнению Гельмгольца – Смолуховского можно рассчитать величину электрокинетического потенциала ζ , В:

$$\zeta = \frac{v \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (70)$$

где v – линейная скорость движения частиц, м/с; η – вязкость дисперсионной среды, Па · с; ε – относительная диэлектрическая про-

нищаемость среды; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; H – градиент электрического потенциала (напряженность электрического поля), В/м.

Линейную скорость движения частиц v , м/с, находят по уравнению

$$v = \frac{h}{\tau}, \quad (71)$$

где h – расстояние, на которое сместилась граница «золь – контактная жидкость» за время τ (или расстояние, пройденное частицами за время τ), м.

Напряженность электрического поля H , В/м, вычисляют по формуле

$$H = \frac{E}{L}, \quad (72)$$

где E – напряжение, подаваемое на электроды, В; L – расстояние между электродами, м.

Электроосмос – это движение жидкой дисперсионной среды относительно твердой неподвижной дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

При описании электроосмоса линейную скорость перемещения среды заменяют объемной скоростью $v_{об}$ течения жидкости. Расчет электрокинетического потенциала проводят по уравнению Гельмгольца – Смолуховского, которое принимает следующий вид:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \varkappa \cdot v_{об}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (73)$$

где \varkappa – удельная электропроводность среды, См/м; $v_{об}$ – объемная скорость движения жидкости, м³/с; I – сила тока, А.

Потенциал течения – это разность потенциалов, которая возникает при продавливании (течении) дисперсионной среды через пористую перегородку под действием внешнего давления.

Уравнение Гельмгольца – Смолуховского для расчета ζ -потенциала через потенциал течения E_T примет вид

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \varkappa \cdot E_T}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot P}, \quad (74)$$

где P – приложенное давление, Па.

Явление движения заряженных частиц дисперсной фазы под действием сил тяжести, приводящее к возникновению разности потенциалов, называется **потенциалом седиментации (оседания)**.

Связь между потенциалом седиментации $E_{\text{сед}}$ и электрокинетическим потенциалом частиц ζ выражается уравнением

$$\zeta = \frac{E_{\text{сед}} \cdot \eta \cdot \varphi}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \varphi \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}, \quad (75)$$

где φ – объемная доля дисперсной фазы; ρ и ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с².

Примеры решения задач

Задача 1. Частицы «белого» золя бутадиенстирольного латекса в водной среде имеют электрокинетический потенциал $\zeta = -32,3$ мВ. На какое расстояние и к какому электроду они переместятся за $\tau = 40$ мин, если напряжение, подаваемое на электроды, $E = 240$ В, а расстояние между ними $L = 54,5$ см? Относительная диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 80,1$, вязкость среды $\eta = 0,89 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

Решение. По формуле (72) определим напряженность электрического поля:

$$H = \frac{E}{L} = \frac{240}{0,545} = 440,37 \text{ В/м.}$$

Из формулы (70) выразим скорость движения частиц:

$$v = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}{\eta} = \frac{32,3 \cdot 10^{-3} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 440,37}{0,89 \cdot 10^{-3}} = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

По формуле (71) найдем, на какое расстояние частицы переместятся за 40 мин (2400 с):

$$h = v \cdot \tau = 1,13 \cdot 10^{-5} \cdot 2400 = 0,027 \text{ м.}$$

Из условия задачи следует, что частицы «белого» золя бутадиенстирольного латекса в водной среде имеют отрицательный электрокинетический потенциал ($\zeta = -32,3$ мВ). Следовательно,

коллоидные частицы заряжены отрицательно. Под действием внешнего электрического поля они будут перемещаться к положительному электроду.

Задача 2. Чему равна сила тока при электроосмосе, если ζ -потенциал на границе раздела фаз «кварцевая мембрана – жидкость» составляет $16 \cdot 10^{-3}$ В? Объемная скорость движения жидкости через мембрану равна $6,1 \cdot 10^{-10}$ м³/с, удельная электропроводность среды составляет $16,3 \cdot 10^{-2}$ См/м, вязкость – $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 81.

Решение. Выразим силу тока из уравнения Гельмгольца – Смолуховского (73):

$$I = \frac{\eta \cdot \kappa \cdot v_{об}}{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} = \frac{1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 16,3 \cdot 10^{-2} \cdot 6,1 \cdot 10^{-10}}{16 \cdot 10^{-3} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 9,54 \cdot 10^{-3} \text{ А.}$$

Задача 3. Под каким давлением необходимо продавливать этиловый спирт через корундовую диафрагму, чтобы потенциал течения составил $E_t = 6,2 \cdot 10^{-3}$ В? Электрокинетический потенциал на границе раздела фаз $\zeta = 35 \cdot 10^{-3}$ В, параметры среды: удельная электропроводность $\kappa = 1,1 \cdot 10^{-4}$ См/м, вязкость $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 25$.

Решение. Используя уравнение (74), рассчитаем давление, под которым необходимо продавливать этиловый спирт через корундовую диафрагму:

$$P = \frac{\eta \cdot \kappa \cdot E_t}{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 6,2 \cdot 10^{-3}}{35 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 105,69 \text{ Па.}$$

Задача 4. Потенциал седиментации бентонитовой глины $E_{сед} = 30 \cdot 10^{-3}$ В/м. Вычислите электрокинетический потенциал частиц, если известно, что их объемная доля в суспензии $\phi = 0,3$, а плотность частиц $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³. Для получения суспензии в качестве среды использовали водный раствор хлорида натрия, имеющий удельную электропроводность $\kappa = 1 \cdot 10^{-2}$ См/м, относительную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon = 80,2$, вязкость $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, плотность $\rho_0 = 1,2 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение. Электрокинетический потенциал найдем из уравнения (75):

$$\zeta = \frac{E_{\text{сед}} \cdot \eta \cdot \alpha}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \varphi \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g} =$$

$$= \frac{30 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{80,2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,3 \cdot (2,7 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^3) \cdot 9,81} = 0,105 \text{ В.}$$

Задачи

1. Гидрозоля Ag_2SO_4 получили при сливании равных объемов растворов AgNO_3 и Na_2SO_4 . Исходная концентрация какого из растворов была выше, если при наложении внешнего электрического поля коллоидные частицы гидрозоля двигались к отрицательному электроду? Запишите строение структурной единицы дисперсной фазы полученного гидрозоля.

2. Золь AgI получен в результате постепенного добавления 5 см^3 $0,001 \text{ М}$ раствора AgNO_3 к 20 см^3 $0,01 \text{ М}$ раствора KI . Приведите строение структурной единицы образовавшегося гидрозоля. К какому электроду (положительному или отрицательному) будут двигаться коллоидные частицы гидрозоля при наложении внешнего электрического поля?

3. Рассчитайте электрофоретическую скорость движения частиц золя трисульфида мышьяка по следующим данным: ζ -потенциал частиц дисперсной фазы золя равен $-42,3 \text{ мВ}$, расстояние между электродами составляет $0,4 \text{ м}$, напряжение на электродах равно 149 В , вязкость среды составляет $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна $80,1$.

4. Определите ζ -потенциал частиц дисперсной фазы золя, если при электрофорезе за 30 мин граница «золь – контактная жидкость» смещается на $12,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ в сторону положительного электрода. Напряженность внешнего электрического поля равна 200 В/м , вязкость среды составляет $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна $80,1$. Установите знак заряда коллоидных частиц.

5. Частицы аэросила SiO_2 в водной среде при $\text{pH} = 6,2$ имеют электрокинетический потенциал, равный $-34,7 \text{ мВ}$. На какое расстояние и к какому электроду сместятся частицы за 30 мин при электрофорезе, если подаваемое на электроды напряжение составляет 110 В , расстояние между электродами равно 25 см , относи-

тельная диэлектрическая проницаемость среды составляет 80,1, а вязкость среды равна $1 \cdot 10^{-3}$ Па · с?

6. Рассчитайте ζ -потенциал частиц бентонитовой глины, используя полученные при проведении электрофореза экспериментальные данные: частицы за 15 мин переместились на 6 мм к положительно заряженному электроду, расстояние между электродами составило 25 см, напряжение на электродах было 100 В, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 78,2, вязкость среды составила $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па · с.

7. Определите ζ -потенциал гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если при проведении электрофореза граница «золь – контактная жидкость» сместилась на 3,36 см за 20 мин. Приложенное к электродам напряжение равно 220 В, а расстояние между электродами составило 35 см. Вязкость среды равна $0,98 \cdot 10^{-3}$ Па · с, а относительная диэлектрическая проницаемость среды составила 79.

8. Рассчитайте ζ -потенциал частиц дисперсной фазы, используя следующие данные электрофоретического опыта: напряжение на электродах равно 200 В, расстояние между ними составило 22 см, граница раздела «золь – контактная жидкость» сместилась на 2 см за 15 мин. Вязкость среды равна $1,05 \cdot 10^{-3}$ Па · с, относительная диэлектрическая проницаемость среды составила 80.

9. Вычислите величину ζ -потенциала частиц дисперсной фазы золя Ag_2SO_4 , используя экспериментальные данные, полученные при проведении электрофореза. Смещение границы «золь – контактная жидкость» составило 4 мм за 200 с. Приложенное к электродам напряжение равно 215 В, расстояние между электродами составило 55 см. Вязкость среды равна $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па · с, а относительная диэлектрическая проницаемость среды составила 79.

10. Определите ζ -потенциал коллоидных частиц золя золота, если в среде, характеризующейся вязкостью $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па · с, при электрофорезе смещение границы «золь – контактная жидкость» произошло на 4,5 см за 20 мин. Напряжение на электродах равно 250 В, расстояние между ними составило 27 см. Относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 80.

11. Рассчитайте скорость движения коллоидных частиц гидроксида кремния и определите знак их заряда в коллоидном растворе по данным, полученным при проведении электрофореза. Электрокинетический потенциал частиц составляет -35 мВ, напряженность электрического поля равна 350 В/м. Вязкость

среды составляет $1,02 \cdot 10^{-3}$ Па · с, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 80.

12. Рассчитайте электрофоретическую скорость движения частиц глины по следующим данным: ζ -потенциал частиц дисперсной фазы составляет 42,3 мВ, расстояние между электродами равно 0,44 м, напряжение на электродах составляет 220 В, вязкость среды равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па · с, относительная диэлектрическая проницаемость среды составляет 80,1.

13. Определите величину ζ -потенциала и знак заряда коллоидных частиц гидрозоля, если при электрофорезе частицы сместились на расстояние 2,5 см за 20 мин в направлении положительного электрода. Напряженность электрического поля составляла 500 В/м, вязкость среды была $1 \cdot 10^{-3}$ Па · с, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 80,1.

14. Рассчитайте ζ -потенциал частиц гидрозоля, используя экспериментальные данные, полученные при проведении электрофореза. Частицы гидрозоля сместились на 8 см за 40 мин. Приложенное к электродам напряжение составило 250 В, а расстояние между электродами равно 35 см. Вязкость среды составила $0,98 \cdot 10^{-3}$ Па · с, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 79.

15. Определите расстояние, которое пройдут коллоидные частицы гидрозоля за 12 мин при наложении внешнего электрического поля напряженностью 500 В/м, если ζ -потенциал частиц составляет 58 мВ, вязкость среды равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па · с, диэлектрическая проницаемость среды составляет 80.

16. Вычислите скорость движения частиц гидрозоля, если ζ -потенциал частиц равен 89,5 мВ, подаваемое на электроды напряжение составляет 240 В, расстояние между ними равно 20 см. Вязкость среды составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па · с, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 80.

17. Частицы гидрозоля в среде с вязкостью $1,02 \cdot 10^{-3}$ Па · с и относительной диэлектрической проницаемостью 81 имеют ζ -потенциал, равный 50 мВ. Рассчитайте скорость движения коллоидных частиц, если при проведении электрофореза напряженность электрического поля составляла 520 В/м.

18. Определите величину ζ -потенциала на границе раздела фаз «керамический фильтр – водный раствор хлорида калия», если процесс электроосмоса в данной системе характеризовался следующими параметрами: объемная скорость движения раствора

равна $0,03 \text{ см}^3/\text{с}$, удельная электропроводность раствора составляет $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$, вязкость раствора равна $0,95 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, сила тока составляет $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ А}$, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 79,9.

19. Рассчитайте объем раствора электролита, перенесенного через мембрану из полистирола за 60 мин в результате электроосмоса, если при силе тока 0,02 А электрокинетический потенциал на границе «мембрана – раствор» составил 12 мВ. Вязкость раствора равна $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, удельная электропроводность составила $8 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 80.

20. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора KCl через мембрану полистирола его объемная скорость будет составлять $8,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$? Удельная электрическая проводимость среды равна $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$, относительная диэлектрическая проницаемость воды составляет 81, вязкость среды равна $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, величина электрокинетического потенциала составляет 0,062 В.

21. Вычислите потенциал течения, возникающий при продавливании водного раствора хлорида калия через пористую перегородку под давлением $P = 2 \cdot 10^3 \text{ Па}$, если электрокинетический потенциал равен 35 мВ, вязкость среды $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, удельная электропроводность среды $\kappa = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$, относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$.

22. Определите электрокинетический потенциал на границе раздела фаз «керамический фильтр – водный раствор хлорида калия», если при продавливании раствора под давлением $2 \cdot 10^3 \text{ Па}$ потенциал течения равен $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ В}$. Удельная электропроводность среды составляет $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$, относительная диэлектрическая проницаемость среды равна 80,1, вязкость среды составляет $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

23. Рассчитайте потенциал течения, возникающий при продавливании этилового спирта через мембрану из карбоната бария под давлением 108 Па, если электрокинетический потенциал равен 54 мВ, вязкость среды составляет $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, удельная электропроводность среды равна $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$, относительная диэлектрическая проницаемость среды составляет 25.

24. Водный раствор хлорида натрия продавливается под давлением $4,9 \cdot 10^4 \text{ Па}$ через кварцевую мембрану. Вычислите потенциал течения на границе раздела фаз «мембрана – раствор хлорида

натрия», если электрокинетический потенциал равен 40 мВ, вязкость среды составляет $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па · с, удельная электропроводность среды равна $1 \cdot 10^{-2}$ См/м, относительная диэлектрическая проницаемость среды составляет 80,1.

25. Рассчитайте потенциал седиментации частиц каолиновой суспензии, если известно, что их объемная доля $\phi = 0,3$, плотность $\rho = 2,6 \cdot 10^3$ кг/м³, а электрокинетический потенциал $\xi = 45 \cdot 10^{-3}$ В. Плотность среды, в которой оседают частицы, $\rho_0 = 1,2 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}$ Па · с, удельная электропроводность $\kappa = 1,2 \cdot 10^{-2}$ См/м, диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 79$.

3.4. Оптические свойства дисперсных систем

Оптические свойства дисперсных систем обусловлены взаимодействием электромагнитного излучения, обладающего определенной энергией, с частицами дисперсной фазы и с молекулами дисперсионной среды.

При прохождении электромагнитного излучения видимой области спектра, называемой светом (длина волны $\lambda = 380\text{--}760$ нм), через дисперсную систему наблюдаются различные явления: поглощение, рассеяние, отражение, преломление света.

Для дисперсных систем с размерами частиц меньше длины волны падающего света характерно его **рассеяние**. Теория светорассеяния была разработана английским физиком Рэлеем для разбавленных дисперсных систем, содержащих *сферические, не поглощающие свет частицы, диаметр которых $\leq 0,1$ длины волны падающего света*.

Если рассматривать рассеяние света под углом в 90° по отношению к падающему свету, **уравнение Рэля** имеет вид

$$I_{\text{рас}} = \frac{24 \cdot \pi^3 \cdot v \cdot V^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 \cdot n_0^2} \right)^2 \cdot I_0, \quad (76)$$

где $I_{\text{рас}}$ – интенсивность света, который рассеивается единицей объема (1 см³) дисперсной системы; v – частичная концентрация, т. е. количество частиц дисперсной фазы в единице объема дис-

персной системы, част./см³; V – объем одной частицы, см³/част.; λ – длина волны падающего света в дисперсионной среде, см; n – показатель преломления дисперсной фазы; n_0 – показатель преломления дисперсионной среды; I_0 – интенсивность падающего от источника света.

Частичная концентрация ν связана с массовой концентрацией дисперсной фазы C соотношением

$$C = V \cdot \nu \cdot \rho_{\phi}, \quad (77)$$

где C – массовая концентрация, г/см³; V – объем одной частицы, см³/част.; ρ_{ϕ} – плотность частиц дисперсной фазы, г/см³.

Количественной характеристикой способности системы рассеивать свет является **мутность системы** τ , см⁻¹, которая показывает долю света, рассеянного частицами дисперсной фазы, по отношению к интенсивности падающего на систему света:

$$\tau = \frac{I_{\text{рас}}}{I_0}. \quad (78)$$

Мутность можно определить, измерив оптическую плотность D дисперсной системы:

$$\tau = \frac{2,303 \cdot D}{L}, \quad (79)$$

где L – толщина слоя системы, через который проходит световой поток, см.

Уравнение Рэлея применяют для вычисления размера частиц дисперсной фазы. Для этого выражение (76) преобразуют с учетом формул (77) и (78):

$$\tau = \frac{24 \cdot \pi^3 \cdot C \cdot V}{\rho_{\phi} \cdot \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 \cdot n_0^2} \right)^2 \quad (80)$$

и выражают объем V , см³, частицы дисперсной фазы:

$$V = \frac{\tau \cdot \rho_{\phi} \cdot \lambda^4}{24 \cdot \pi^3 \cdot C} \cdot \left(\frac{n^2 + 2 \cdot n_0^2}{n^2 - n_0^2} \right)^2. \quad (81)$$

Если принять, что частицы дисперсной фазы имеют сферическую форму, то можно рассчитать их средний радиус r , см:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}}. \quad (82)$$

Если диаметр частиц дисперсной системы превышает $0,1 \cdot \lambda$, то для описания светорассеяния в системе можно использовать **эмпирическое уравнение Геллера**:

$$D = \frac{K}{\lambda^m}, \quad (83)$$

где K – константа уравнения Геллера; m – характеристика (показатель) дисперсности системы ($1 < m \leq 4$).

Такие дисперсные системы называются «белыми» золями.

С помощью уравнения Геллера можно определить размер частиц дисперсной фазы. Для этого выражение (83) приводят к линейному виду:

$$\lg D = \lg K - m \cdot \lg \lambda \quad (84)$$

и строят график зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$ (рис. 14).

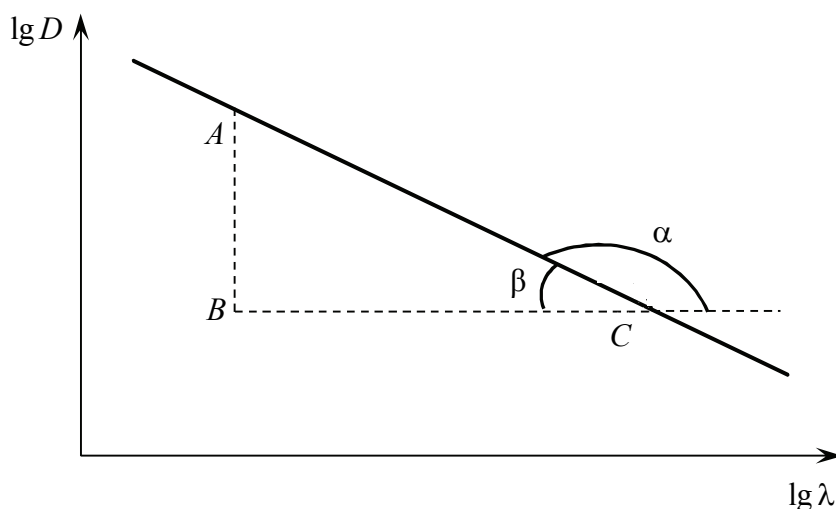


Рис. 14. Графическое определение характеристики дисперсности

Величина $(-m) = \operatorname{tg} \alpha$, где α – угол наклона графика к положительному направлению оси абсцисс. Очевидно, что $\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta$ (α и β – смежные углы). Тогда

$$m = \operatorname{tg} \beta = \frac{AB}{BC}. \quad (85)$$

Определив графическим методом характеристику дисперсности m , можно установить диаметр d , нм, частиц «белого» золя, пользуясь таблицей Геллера (табл. 7).

Таблица 7

**Зависимость характеристики дисперсности
от размера частиц дисперсной фазы**

m	3,92	3,64	3,54	3,30	3,23	3,04
d , нм	77,0	88,0	95,0	106,7	111,0	119,0
m	2,82	2,72	2,66	2,45	2,36	2,14
d , нм	132,0	139,0	143,0	158,0	167,0	189,0

Из табл. 7 видно, что характеристика дисперсности может принимать значения от 3,92 до 2,14. Следовательно, размеры частиц систем, исследуемых данным методом, находятся в интервале $d = 77\text{--}189$ нм (границы применимости метода Геллера).

Примеры решения задач

Задача 1. Для приготовления эмульсии скипидара $0,2\text{ см}^3$ спиртового раствора скипидара концентрацией $C_0 = 0,01\text{ г/см}^3$ добавили к водному раствору эмульгатора. Объем приготовленной эмульсии составил 100 см^3 .

Показатель преломления чистого скипидара $n = 1,47$, показатель преломления раствора эмульгатора $n_0 = 1,332$. Оптическая плотность эмульсии равна 0,04.

Длина волны падающего на эмульсию света $\lambda_0 = 540$ нм, толщина кюветы $L = 3$ см. Плотность дисперсной фазы $\rho_{\text{ф}} = 860\text{ кг/м}^3$. Вычислите средний радиус частиц эмульсии скипидара.

Решение. Рассчитаем массовую концентрацию вещества дисперсной фазы (скипидара) в полученной эмульсии:

$$C = \frac{0,2 \cdot 0,01}{100} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3 = 0,02 \text{ кг/м}^3.$$

Определим мутность системы по формуле (79):

$$\tau = \frac{2,303 \cdot D}{L} = \frac{2,303 \cdot 0,04}{3} = 0,0307 \text{ см}^{-1} = 3,07 \text{ м}^{-1}.$$

Найдем длину волны падающего света в дисперсионной среде:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n_0} = \frac{540}{1,332} = 405 \text{ нм} = 4,05 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

Вычислим средний объем частицы по уравнению (81):

$$V = \frac{\tau \cdot \rho_\phi \cdot \lambda^4}{24 \cdot \pi^3 \cdot C} \cdot \left(\frac{n^2 + 2 \cdot n_0^2}{n^2 - n_0^2} \right)^2 =$$

$$= \frac{3,07 \cdot 860 \cdot (4,05 \cdot 10^{-7})^4}{24 \cdot 3,14^3 \cdot 0,02} \cdot \left(\frac{1,47^2 + 2 \cdot 1,332^2}{1,47^2 - 1,332^2} \right)^2 = 1,04 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3/\text{част.}$$

Рассчитаем радиус частиц жидкого скипидара в эмульсии по формуле (82):

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,04 \cdot 10^{-21}}{4 \cdot 3,14}} = 6,29 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Задача 2. В каком случае интенсивность света, рассеянного одним и тем же «белым» гидрозолем, будет больше и во сколько раз, если интенсивность падающего света одинакова? Длина волны падающего света равна 780 и 400 нм. Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея; $n_0, n, \nu, V = \text{const}$ в обоих случаях.

Решение. Получим выражение для расчета отношения интенсивностей света, рассеянного «белым» гидрозолем при разных длинах волн падающего света:

$$\frac{I_{\text{рас2}}}{I_{\text{рас1}}} = \frac{\frac{24 \cdot \pi^3 \cdot \nu \cdot V^2}{\lambda_2^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 \cdot n_0^2} \right)^2 \cdot I_0}{\frac{24 \cdot \pi^3 \cdot \nu \cdot V^2}{\lambda_1^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 \cdot n_0^2} \right)^2 \cdot I_0}.$$

Учитывая, что длина волны падающего света в дисперсионной среде равна

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n_0},$$

а по условию задачи $n_0 = \text{const}$, то

$$\frac{I_{\text{рас}2}}{I_{\text{рас}1}} = \frac{\lambda_{01}^4}{\lambda_{02}^4} = \frac{(780 \cdot 10^{-9})^4}{(400 \cdot 10^{-9})^4} = 14,45.$$

При длине волны падающего света 400 нм интенсивность света, рассеянного одним и тем же «белым» гидрозоле, будет в 14,45 раза больше, чем при длине волны 780 нм.

Задача 3. Рассчитайте характеристику дисперсности «белого» золя латекса по полученной экспериментально зависимости оптической плотности системы D от длины волны падающего света λ .

λ , нм	415	440	480	500	527	580	630	680
D	0,309	0,269	0,199	0,178	0,151	0,112	0,087	0,069

Построив кривую Геллера $m = f(d)$ (см. табл. 7 на с. 93), определите диаметр частиц «белого» золя.

Решение. Воспользуемся уравнением Геллера в линейном виде $\lg D = \lg K - m \cdot \lg \lambda$ и построим график зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$ (рис. 15), предварительно рассчитав $\lg D$ и $\lg \lambda$.

$\lg \lambda$	2,62	2,64	2,68	2,70	2,72	2,76	2,80	2,83
$\lg D$	-0,51	-0,57	-0,70	-0,75	-0,82	-0,95	-1,06	-1,16

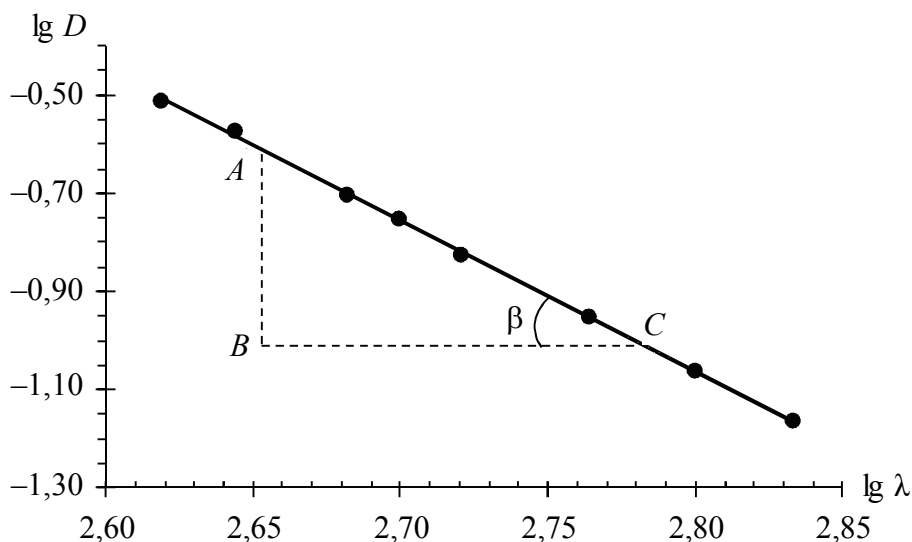


Рис. 15. Определение характеристики дисперсности

Графически найдем характеристику дисперсности:

$$m = \operatorname{tg} \beta = \frac{AB}{BC} = \frac{-0,6 - (-1,0)}{2,79 - 2,65} = 2,86.$$

Построим кривую Геллера $m = f(d)$ (рис. 16) по данным табл. 7 (см. на с. 93).

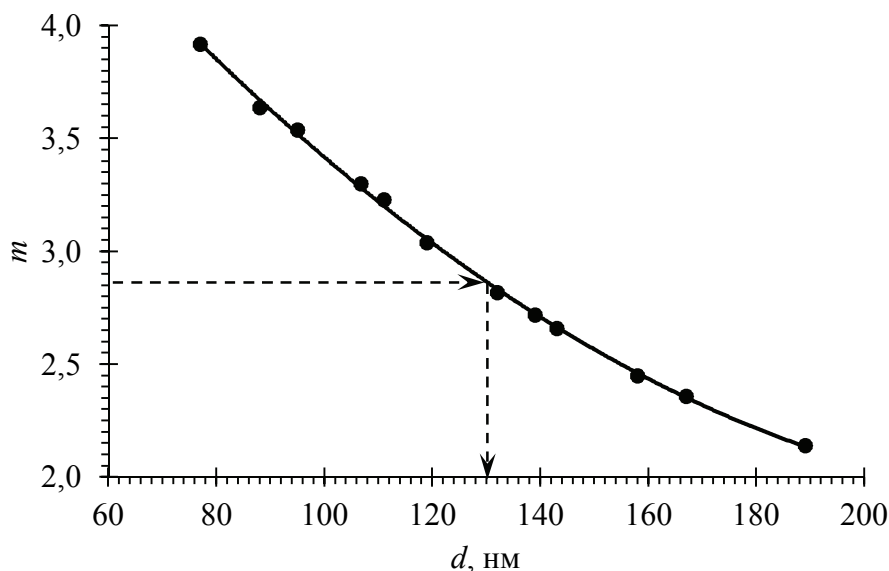


Рис. 16. Кривая Геллера

Определим из графика диаметр частиц «белого» золя латекса $d = 130$ нм.

Задача 4. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $V_0 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано $N = 80$ частиц аэрозоля. Концентрация аэрозоля $C = 10 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, плотность частиц $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Считая, что частица дисперсной фазы аэрозоля имеет кубическую форму, вычислите длину ее ребра l .

Решение. Найдем частичную концентрацию дисперсной фазы:

$$v = \frac{N}{V_0} = \frac{80}{2 \cdot 10^{-11}} = 40 \cdot 10^{11} \text{ част./м}^3.$$

Из формулы (77) выразим и рассчитаем объем одной частицы дисперсной фазы:

$$V = \frac{C}{v \cdot \rho_\phi} = \frac{10 \cdot 10^{-5}}{40 \cdot 10^{11} \cdot 2 \cdot 10^3} = 1,25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3/\text{част.}$$

Для частиц кубической формы $V = l^3$. Определим длину ребра частицы дисперсной фазы:

$$l = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{1,25 \cdot 10^{-20}} = 2,32 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

Задачи

1. Установите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного одним и тем же гидрозолем света больше: при освещении синим светом (410 нм) или красным светом (630 нм). При расчетах примите, что рассеяние света происходит в соответствии с уравнением Рэлея, а интенсивность падающего света I_0 постоянна.

2. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного водными эмульсиями бензола и *n*-пентана с одинаковыми радиусами частиц и частичными концентрациями. Показатели преломления бензола, *n*-пентана и воды равны 1,501; 1,357 и 1,333 соответственно. Интенсивность падающего света и длина волны постоянны.

3. С помощью уравнения Рэлея сравните интенсивности света, рассеянного прямыми эмульсиями «бензол – вода» и «*n*-гептан – вода» с одинаковыми радиусами частиц и частичными концентрациями. Показатели преломления бензола, *n*-гептана и воды равны соответственно $n_1 = 1,501$, $n_2 = 1,388$, $n_0 = 1,333$. Интенсивность падающего света и длина его волны постоянны.

4. Сравните интенсивности света, рассеянного гидроэмульсиями гексана и фенола, если показатель преломления гексана $n_1 = 1,357$, фенола $n_2 = 1,540$, воды $n_0 = 1,333$. Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея; V , v , I_0 и λ_0 постоянны в обоих случаях.

5. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного прямыми эмульсиями «бензол – вода» и «бензин – вода», у которых одинаковы диаметры капель и частичные концентрации. Показатели преломления бензола, бензина и воды равны соответственно $n_1 = 1,501$, $n_2 = 1,380$, $n_0 = 1,333$. Интенсивность падающего света и длина его волны постоянны.

6. Имеются два «белых» гидрозолы канифоли с одинаковой массовой концентрацией дисперсной фазы и различными радиусами

частиц: 30 и 15 нм. Во сколько раз будут отличаться интенсивности света, рассеянного этими гидрозолями? Длина волны и интенсивность падающего света, а также плотность частиц канифоли оставались неизменными.

7. Определите, в каком случае интенсивность света, рассеянного одной и той же водной эмульсией тетралина, будет больше и во сколько раз, если интенсивность падающего света была одинакова, а длины волн разные: 750 и 420 нм. Рассеяние света происходит в соответствии с уравнением Рэлея.

8. Получены две эмульсии скипидара с одинаковой массовой концентрацией дисперсной фазы и различными размерами частиц: $r_1 = 10$ нм, $r_2 = 35$ нм. Во сколько раз будут отличаться интенсивности света, рассеянного этими эмульсиями при прочих равных условиях?

9. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, который является дисперсной системой, подвергнуть сначала воздействию света с длиной волны 430 нм, а затем 680 нм? При расчетах примите, что интенсивность падающего света не меняется.

10. В процессе переработки сиропа при производстве сахара диаметр частиц увеличился от 20 до 80 нм. Как при этом изменится интенсивность рассеянного света, если интенсивность падающего света, его длина волны, а также массовая концентрация частиц дисперсной фазы и их плотность частиц остались неизменными?

11. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы водной эмульсии четыреххлористого углерода, если массовая концентрация дисперсной фазы составляет $8 \cdot 10^{-5}$ г/см³, показатель преломления четыреххлористого углерода $n = 1,460$ и воды $n_0 = 1,333$. Мутность системы составляет $0,5$ м⁻¹, длина волны падающего на эмульсию света равна 528 нм. Плотность CCl₄ составляет 1,59 г/см³. Рассеяние света описывается в соответствии с уравнением Рэлея.

12. Найдите радиус частиц эмульсии скипидара, если при длине волны падающего на эмульсию света 540 нм и толщине кюветы 3 см измеренная оптическая плотность составила 0,015. Показатели преломления скипидара и водного раствора стабилизатора соответственно равны 1,465 и 1,333, плотность скипидара составляет 0,86 г/см³, концентрация дисперсной фазы эмульсии

равна $2,6 \cdot 10^{-5}$ г/см³. Рассеяние света происходит в соответствии с уравнением Рэлея.

13. Определите концентрацию дисперсной фазы эмульсии бензола в воде, если при длине волны падающего на эмульсию света 620 нм и толщине кюветы 30 мм измеренная оптическая плотность составила 0,175. Показатели преломления бензола и водного раствора стабилизатора соответственно равны 1,501 и 1,333, плотность бензола составляет 876 кг/м³. При расчетах примите диаметр частиц дисперсной фазы равным 60 нм. Рассеяние света описывается уравнением Рэлея.

14. При исследовании гидрозоля золота с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме $1,6 \cdot 10^{-11}$ м³ обнаружено 70 частиц его дисперсной фазы. Рассчитайте средний радиус частиц гидрозоля, приняв, что их форма шарообразная. Массовая концентрация частиц дисперсной фазы составляет $7 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, плотность золота равна $19,3 \cdot 10^3$ кг/м³.

15. При исследовании гидрозоля серебра с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме подсчитано 10 частиц. Площадь поля зрения составляет $4,5 \cdot 10^{-8}$ м², глубина пучка света равна $8 \cdot 10^{-6}$ м. Приняв форму частиц за шарообразную, вычислите их средний радиус. Массовая концентрация частиц дисперсной фазы составляет $3 \cdot 10^{-5}$ кг/м³, плотность серебра равна $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

16. При исследовании с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме $4 \cdot 10^{-15}$ м³ гидрозоля Fe₂O₃ обнаружено 3 частицы дисперсной фазы. Определите средний радиус частиц гидрозоля, если известно, что частицы золя имеют сферическую форму, а их плотность равна $5,2 \cdot 10^3$ кг/м³. Массовая концентрация частиц Fe₂O₃ в гидрозоле составляет $8,5 \cdot 10^{-4}$ кг/м³.

17. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $3 \cdot 10^{-11}$ м³ аэрозоля (тумана) подсчитано 60 капель воды. Рассчитайте средний радиус сферических капель этого аэрозоля, если массовая концентрация дисперсной фазы в нем равна $1,5 \cdot 10^{-5}$ кг/м³, плотность воды составляет 990 кг/м³.

18. Экспериментально получена зависимость оптической плотности D «белого» гидрозоля бутадиенстирольного латекса от длины волны падающего света λ .

λ , нм	415	485	527	685
D	0,350	0,237	0,193	0,100

Графическим методом определите характеристику дисперсности системы. Построив кривую Геллера $m = f(d)$, найдите средний диаметр частиц «белого» гидрозоля.

19. Используя экспериментально полученную зависимость оптической плотности D водной стирол-акриловой дисперсной системы от длины волны падающего света λ , определите характеристику дисперсности системы m .

λ , нм	400	440	490	540	590	670
D	0,727	0,536	0,383	0,278	0,205	0,134

Построив кривую Геллера $m = f(d)$, найдите средний диаметр частиц водной стирол-акриловой дисперсной системы.

20. Спиртовой раствор скипидара объемом V_1 с концентрацией 10 кг/м^3 добавили к водному раствору стабилизатора. Объем приготовленной эмульсии составил V_2 . Показатель преломления среды $n_0 = 1,332$, толщина кюветы $L = 3 \text{ см}$, длина волны падающего на эмульсию света $\lambda_0 = 540 \text{ нм}$. Плотность скипидара $\rho_{\text{ф}}$, показатель преломления скипидара n , оптическая плотность системы D приведены в табл. 8.

Таблица 8

Исходные данные для задачи 20

Вариант	V_1 , см ³	V_2 , см ³	$\rho_{\text{ф}}$, кг/м ³	n	D
1	0,1	50	855	1,465	0,02
2	0,4	100	863	1,475	0,04
3	0,6	75	861	1,473	0,10
4	0,3	50	863	1,475	0,06
5	0,8	100	857	1,468	0,08
6	0,2	75	856	1,467	0,025
7	0,2	50	859	1,471	0,05
8	1,2	100	863	1,475	0,13
9	1,0	75	855	1,465	0,15
10	0,4	50	856	1,467	0,09
11	0,2	100	862	1,474	0,05
12	0,8	75	857	1,468	0,13
13	0,5	50	859	1,471	0,10
14	0,6	100	863	1,475	0,07

Окончание табл. 8

Вариант	$V_1, \text{см}^3$	$V_2, \text{см}^3$	$\rho_{\text{ф}}, \text{кг/м}^3$	n	D
15	0,4	75	856	1,467	0,08
16	0,6	50	860	1,472	0,15
17	1,0	100	857	1,468	0,12
18	1,2	75	855	1,465	0,18
19	0,7	50	862	1,474	0,20
20	1,4	100	858	1,469	0,14

Рассчитайте:

- а) массовую концентрацию C скипидара в полученной эмульсии;
- б) мутность дисперсной системы τ ;
- в) длину волны падающего света в дисперсионной среде λ ;
- г) объем частиц дисперсной фазы эмульсии скипидара и их средний радиус.

ОТВЕТЫ

1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1. $d = 3,28 \cdot 10^{-7}$ м.
2. $N = 1,55 \cdot 10^{16}$; $S_{уд} = 31\,088$ м²/кг.
3. $S_{общ} = 347,2$ м².
4. $N = 2,07 \cdot 10^9$; $S_{общ} = 41,67$ м².
5. $N = 8,81 \cdot 10^{14}$.
6. $N = 9,35 \cdot 10^{10}$; $S_{общ} = 0,56$ м².
7. а) $N = 7,79 \cdot 10^{17}$; б) $S_{общ} = 1865,3$ м²; $S_{уд} = 15\,544$ м²/кг.
8. $D = 2 \cdot 10^6$ м⁻¹; $S_{уд} = 4800$ м²/кг.
9. $N = 6,1 \cdot 10^{13}$.
10. $\frac{S_{уд1}}{S_{уд2}} = 15$.
11. а) $N = 1,8 \cdot 10^{18}$; б) $S_{общ} = 141,6$ м².
12. $L = 5,18 \cdot 10^8$ м.
14. $L = 2,59 \cdot 10^8$ м.

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

2.1. Поверхностная энергия.

Поверхностное натяжение.

Поверхностная активность

1. $N = 1,61 \cdot 10^{14}$; $G = 1,97$ Дж.
2. $r = 1,52 \cdot 10^{-6}$ м.
3. $G = 131$ Дж.
4. $\sigma = 50,94 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².
5. $C = 0,038$ М.
7. $g = 0,38$ Дж · л/(моль · м²).
8. C₅H₁₁COOH.
9. C₂H₅COOH.

10. $A = 13,59$ л/моль; $B = 20,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².
11. $A_1 = 43,7$ л/моль; $A_2 = 139,81$ л/моль; $B = 20,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².
12. $C = 0,205$ моль/л.
13. $C = 0,328$ моль/л.
15. $g = 0,28$ Дж · л/(моль · м²).
16. $C = 0,04$ моль/л.
17. $C = 0,037$ моль/л; $S_0 = 20 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.
18. $g = 0,90$ Дж · л/(моль · м²); $S_0 = 20 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.

2.2. Мономолекулярная адсорбция на границе раздела «жидкость – газ»

3. $\Gamma_1 = 1,04 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $\Gamma_2 = 3,38 \cdot 10^{-6}$ моль/м²;
 $\Gamma_3 = 5,77 \cdot 10^{-6}$ моль/м².
4. $\Gamma = 5,91 \cdot 10^{-6}$ моль/м².
5. $\Gamma_1 = 5,97 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $\Gamma_2 = 8,15 \cdot 10^{-6}$ моль/м².
7. $\Gamma = 7,32 \cdot 10^{-6}$ моль/м².
8. $m_{\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}} = 1,16 \cdot 10^{-4}$ г.
9. $S_0 = 27,7 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.
10. $\Gamma = -5,36 \cdot 10^{-6}$ моль/м².
11. $S = 0,24$ м².
12. $M = 304,3$ г/моль.
13. $\delta = 1,44 \cdot 10^{-9}$ м.
14. $\delta = 2,65 \cdot 10^{-9}$ м.
15. $S_0 = 2,31 \cdot 10^{-19}$ м²/молекулу; $S = 13,91 \cdot 10^4$ м².

2.3. Мономолекулярная адсорбция на твердых адсорбентах

1. $d = 8,13 \cdot 10^{-7}$ м.
2. $S_{\text{уд}1} > S_{\text{уд}2}$ в 3 раза.
4. УГОЛЬ.
5. $a = 9,1 \cdot 10^{-4}$ моль/г.
6. $S_{\text{уд}} = 4,89$ м²/г.
7. $K = 53,23$ л/моль; $a_{\infty} = 3,03$ моль/кг.
8. $S_{\text{уд}} = 180,7$ м²/г.
9. $m_{\text{адсорбента}} = 28,62$ г.
10. $n_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}} = 0,017$ моль.
11. $S_0 = 49 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.
12. $m_{\text{N}_2} = 6,29$ г.

13. $a_1 = 1,18$ моль/кг; $a_2 = 1,0$ моль/кг; $a_3 = 0,87$ моль/кг;
 $a_4 = 0,77$ моль/кг; $a_5 = 0,69$ моль/кг.
14. $m_{\text{H}_2\text{S}} = 1,02 \cdot 10^{-3}$ г.
15. $m_{\text{угля}} = 51,6$ г.
16. $m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,163$ г.
17. $V_{\text{N}_2} = 5,52$ л.
18. $a_\infty = 0,05$ м³/кг; $K = 0,06$ кПа⁻¹; $S_{\text{уд}} = 214,8$ м²/г.
19. $S_0 = 30 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.

2.4. Адгезия. Смачивание.

Капиллярные явления

1. $A_{\text{адг (воды)}} = 49,72$ мДж/м²; $A_{\text{адг (глицерина)}} = 52,23$ мДж/м²;
 $A_{\text{адг (трикрезилфосфата)}} = 51,49$ мДж/м²; $A_{\text{адг (бензола)}} = 48,98$ мДж/м².
2. $\frac{A_{\text{адг1}}}{A_{\text{адг2}}} = 1,62$.
3. $\frac{A_{\text{адг (к золоту)}}}{A_{\text{адг (к парафину)}}} = 2,14$.
4. $\sigma_{\text{ртуть} - \text{раствор кислоты}} = 468,7$ мДж/м².
5. $A_{\text{адг}} = 173,25$ мДж/м²; $f = -0,80$ Дж/м².
6. $A_{\text{адг}} = 76,98$ мДж/м²; $f = -0,067$ Дж/м².
7. $\sigma_{\text{толуол} - \text{вода}}^{\text{нас}} = 0,036$ Дж/м².
8. $\sigma_{\text{хлороформ} - \text{вода}}^{\text{нас}} = 0,0304$ Дж/м².
9. $f = -8,82$ мДж/м².
10. Будет растекаться.
11. $\sigma_{\text{гептанол} - \text{вода}} = 8,86$ мДж/м².
12. Возможно растекание.
13. $\sigma_{\text{кислота} - \text{вода}} = 15,7$ мДж/м²; будет растекаться.
14. Гептиловая кислота.
15. Гептиловая кислота.
16. Гептиловая кислота.
17. $\sigma = 40,58 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².
18. $h_1 = 2,7$ мм; $h_2 = 13,5$ мм; $h_3 = 270$ мм.
19. $\sigma_{\text{Ж-Г}} = 73,43$ мДж/м².
20. $d = 1,587$ мм.
21. $\sigma_{\text{метанол} - \text{воздух}} = 22,5$ мДж/м².

22. $\sigma_{\text{ртуть} - \text{воздух}} = 480,68 \text{ мДж/м}^2$.
 23. $h_1 = 4,95 \text{ мм}$; $h_2 = 0,3 \text{ м}$; $h_3 = 14,86 \text{ м}$.
 24. Уменьшится на $0,024 \text{ м}$.
 25. $\Delta p = 287,84 \text{ кПа}$; $F = 2878,4 \text{ Н}$.
 26. $F = 1,44 \cdot 10^4 \text{ Н}$.

3. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. КОАГУЛЯЦИЯ

3.1. Получение гидрозолей.

Строение частиц дисперсной фазы гидрозоля.

Коагуляция лиофобных дисперсных систем

1. а) $\{[\text{Ag}_3\text{PO}_4]_m n\text{PO}_4^{3-} (3n - x)\text{K}^+\}^{x-} x\text{K}^+$;
 б) $\{[\text{PbS}]_m n\text{Pb}^{2+} (2n - x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$;
 в) $\{[\text{FeCO}_3]_m n\text{CO}_3^{2-} (2n - x)\text{Na}^+\}^{x-} x\text{Na}^+$;
 г) $\{[\text{AlPO}_4]_m n\text{Al}^{3+} (3n - x)\text{Cl}^-\}^{x+} x\text{Cl}^-$.
 2. $\{[\text{AgI}]_m n\text{I}^- (n - x)\text{K}^+\}^{x-} x\text{K}^+$.
 3. а) $\{[\text{Ag}_2\text{S}]_m n\text{Ag}^+ (n - x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$;
 б) $\{[\text{Zn}(\text{OH})_2]_m n\text{Zn}^{2+} (2n - x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$;
 в) $\{[\text{Al}(\text{OH})_3]_m n\text{OH}^- (n - x)\text{Na}^+\}^{x-} x\text{Na}^+$;
 г) $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n\text{Fe}^{3+} (3n - x)\text{Cl}^-\}^{x+} x\text{Cl}^-$.
 4. $\{[\text{AgBr}]_m n\text{Br}^- (n - x)\text{K}^+\}^{x-} x\text{K}^+$.
 5. $\{[\text{S}]_m n\text{HS}^- (n - x)\text{H}^+\}^{x-} x\text{H}^+$.
 6. $V_{\text{AgNO}_3} > 60 \text{ см}^3$; $\{[\text{AgCl}]_m n\text{Ag}^+ (n - x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$.
 7. $\gamma_{\text{KNO}_3} = 1 \text{ ммоль/л}$; $\gamma_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,1 \text{ ммоль/л}$; ионы-коагуляторы K^+ и Mg^{2+} .
 8. $\beta_{\text{KCl}} = 20 \text{ л/моль}$.
 9. $\gamma_{\text{NaNO}_3} = \gamma_{\text{BaCl}_2} = 9,25 \text{ ммоль/л}$; $\gamma_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,925 \text{ ммоль/л}$.
 10. $\gamma_{\text{NaBr}} = 0,021 \text{ ммоль/л}$; $\gamma_{\text{K}_3\text{PO}_4} = 0,21 \text{ ммоль/л}$; $\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2,1 \text{ ммоль/л}$.
 11. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
 12. K_2SO_4 .
 13. $V_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 13 \text{ см}^3$; $\beta_{\text{KNO}_3} = 38,46 \text{ л/моль}$; $\beta_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 3846 \text{ л/моль}$.
 14. Ионы-коагуляторы Cl^- и SO_4^{2-} ; частицы заряжены положительно.
 15. Ионы-коагуляторы Ba^{2+} и Na^+ .

16. $C_{K_2SO_4} = 0,002 \text{ М.}$
17. Ионы-коагуляторы Al^{3+} и Na^+ ; частицы заряжены отрицательно.
18. Частицы заряжены положительно; ионы-коагуляторы Cl^- и SO_4^{2-} ; $V_{Na_2SO_4} = 12,5 \text{ см}^3$.
19. $\frac{\gamma_{NaNO_3}}{\gamma_{K_2SO_4}} = 10$; частицы заряжены положительно.
20. $V_{K_2SO_4} = 4 \text{ см}^3$.
22. $K = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/(\text{част.} \cdot \text{с})$.
23. Уравнение Смолуховского применимо; $\theta = 333,3 \text{ с}$;
 $K = 66,67 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3/(\text{част.} \cdot \text{с})$.
24. Теория Смолуховского применима.

3.2. Молекулярно-кинетические свойства.

Седиментационно-диффузионное равновесие.

Седиментация

1. $\bar{\Delta} = 4,12 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$
2. $S_{уд} = 1,23 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг.}$
3. $\bar{\Delta} = 4,62 \cdot 10^{-5} \text{ м; } r = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$
4. $v = 3,9 \cdot 10^{19} \text{ част./м}^3$.
5. $D = 3,68 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{сут.}$
6. $D = 2,45 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с; } \bar{\Delta} = 2,71 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$
7. $\pi = 10,4 \text{ Па.}$
8. $\pi = 5,68 \text{ Па.}$
9. $\pi = 2,96 \text{ Па.}$
10. $\pi = 1,73 \text{ Па.}$
11. $D = 6,39 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с.}$
12. $\Delta h = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$
13. В 4,21 раза.
14. $r = 5,57 \text{ нм.}$
15. $S_{уд} = 9,87 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг.}$
16. $\tau = 6,2 \cdot 10^4 \text{ с.}$
17. $h = 0,23 \text{ м.}$
18. $r = 1,97 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$
19. $S_{уд} = 168,1 \text{ м}^2/\text{кг.}$
20. $\tau = 28,7 \text{ с.}$
21. $\tau = 1,22 \cdot 10^5 \text{ с.}$

3.3. Электрокинетические свойства дисперсных систем

1. $C_{\text{AgNO}_3} > C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$.
2. К положительному электроду.
3. $v = 1,12 \cdot 10^{-5}$ м/с.
4. $\zeta = -0,051$ В; отрицательный знак заряда.
5. $h = 1,94$ см; к положительному электроду.
6. $\zeta = -21,5$ мВ.
7. $\zeta = 0,062$ В.
8. $\zeta = 0,036$ В.
9. $\zeta = 0,081$ В.
10. $\zeta = 0,063$ В.
11. $v = 8,5 \cdot 10^{-6}$ м/с; отрицательный знак заряда.
12. $v = 1,25 \cdot 10^{-5}$ м/с.
13. $\zeta = -0,059$ В; отрицательный знак заряда.
14. $\zeta = 0,065$ В.
15. $h = 0,012$ м.
16. $v = 6,34 \cdot 10^{-5}$ м/с.
17. $v = 1,83 \cdot 10^{-5}$ м/с.
18. $\zeta = 0,045$ В.
19. $V = 7,65 \cdot 10^{-6}$ м³.
20. $I = 1,45$ мА.
21. $E_T = 0,0038$ В.
22. $\zeta = 0,06$ В.
23. $E_T = 0,0098$ В.
24. $E_T = 0,13$ В.
25. $E_{\text{сед}} = 0,0098$ В/м.

3.4. Оптические свойства дисперсных систем

1. $\frac{I_{\text{рас (синим)}}}{I_{\text{рас (красным)}}} = 5,57$.
2. $\frac{I_{\text{рас (эмульсией бензола)}}}{I_{\text{рас (эмульсией } n\text{-пентана)}}} = 47$.
3. $\frac{I_{\text{рас (эмульсией бензола)}}}{I_{\text{рас (эмульсией } n\text{-гептана)}}} = 9,16$.

$$4. \frac{I_{\text{рас (эмульсией гексана)}}}{I_{\text{рас (эмульсией фенола)}}} = 0,014.$$

$$5. \frac{I_{\text{рас (эмульсией бензола)}}}{I_{\text{рас (эмульсией бензина)}}} = 12,32.$$

$$6. \frac{I_{\text{рас (30 нм)}}}{I_{\text{рас (15 нм)}}} = 8.$$

$$7. \frac{I_{\text{рас (420 нм)}}}{I_{\text{рас (750 нм)}}} = 10,17.$$

$$8. \frac{I_{\text{рас (35 нм)}}}{I_{\text{рас (10 нм)}}} = 42,88.$$

$$9. \frac{I_{\text{рас (430 нм)}}}{I_{\text{рас (680 нм)}}} = 6,25.$$

$$10. \frac{I_{\text{рас (80 нм)}}}{I_{\text{рас (20 нм)}}} = 64.$$

$$11. r = 2,72 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

$$12. r = 4,28 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

$$13. C = 0,99 \text{ кг/м}^3.$$

$$14. r = 2,71 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

$$15. r = 2,91 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

$$16. r = 3,73 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

$$17. r = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

$$18. d = 154 \text{ нм.}$$

$$19. d = 106 \text{ нм.}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Поверхностные явления и дисперсные системы. Вопросы и задачи для самостоятельной работы и текущих знаний студентов / Г. Г. Эмелло [и др.]. – Минск: БГТУ, 2004. – 30 с.
2. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. В. Назаров [и др.]. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.
3. Михеева, Е. В. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач: учеб. пособие / Е. В. Михеева, Н. П. Пикула, С. Н. Карбаинова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 116 с.
4. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: АГАР, 2001. – 320 с.
5. Шершавина, А. А. Индивидуальные задания по коллоидной химии: учеб. пособие / А. А. Шершавина. – Минск: Новое знание, 2008. – 276 с.
6. Савицкая, Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем: пособие / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков, Т. А. Шичкова. – Минск: БГУ, 2013. – 76 с.
7. Гамеева, О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии / О. С. Гамеева. – М.: Высш. шк., 1980. – 191 с.
8. Замышляева, О. Г. Вопросы и задачи по курсу «Коллоидная химия» / О. Г. Замышляева. – Н. Новгород: НГУ, 2010. – 47 с.
9. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / А. И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011. – 315 с.
10. Поверхностные явления и дисперсные системы: лабораторный практикум / А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 106 с.
11. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1999. – 230 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	5
Примеры решения задач	7
Задачи.....	8
2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	11
2.1. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Поверхностная активность	11
Примеры решения задач	14
Задачи.....	18
2.2. Мономолекулярная адсорбция на границе раздела фаз «жидкость – газ».....	22
Примеры решения задач	25
Задачи.....	27
2.3. Мономолекулярная адсорбция на твердых адсорбентах	31
Примеры решения задач	35
Задачи.....	39
2.4. Адгезия. Смачивание. Капиллярные явления.....	43
Примеры решения задач	47
Задачи.....	50
3. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. КОАГУЛЯЦИЯ	55
3.1. Получение гидрозолей. Строение частиц дисперсной фазы гидрозоля. Коагуляция лиофобных дисперсных систем.....	55
Примеры решения задач	59
Задачи.....	64
3.2. Молекулярно-кинетические свойства. Седиментационно- диффузионное равновесие. Седиментация	70

Примеры решения задач	73
Задачи.....	78
3.3. Электрокинетические свойства дисперсных систем	81
Примеры решения задач	84
Задачи.....	86
3.4. Оптические свойства дисперсных систем.....	90
Примеры решения задач	93
Задачи.....	97
ОТВЕТЫ.....	102
ЛИТЕРАТУРА	109

Учебное издание

Богдан Екатерина Олеговна
Великанова Ирина Алексеевна
Гордейко Светлана Александровна
Болвако Александр Константинович

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 16.06.2020. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 6,7.
Тираж 450 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.