

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский политехнический университет»

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ
СИСТЕМЫ
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ**

Учебное пособие для студентов
ХТФ, ФТФ, ЭЭФ, ИГНД и ИДО

Издательство ТПУ
Томск 2008

УДК 541.18(07)

Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач: учебное пособие для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЭФ, ИГНД и ИДО. /Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 116 с.

В сборник вошло более 300 задач по основным разделам дисциплин «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия».

Каждый раздел включает в себя краткую теоретическую часть, примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения.

Наличие большого числа задач по каждой теме позволит преподавателям организовать самостоятельную аудиторную и внеаудиторную работу студентов.

Сборник задач подготовлен на кафедре физической и аналитической химии, соответствует программам дисциплин «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия».

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

Рецензенты

Кандидат химических наук
Доцент кафедры физической химии ТГУ
Н. Н. Судакова

Кандидат технических наук
доцент кафедры органической химии ТГПУ
А. С. Ситников

© Томский политехнический университет, 2008
© Составление – Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н., 2008

Введение

Настоящий сборник примеров и задач предназначен в качестве учебного пособия для студентов, изучающих дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия». Авторы попытались составить современный сборник, который отвечал бы требованиям организации как аудиторной, так и самостоятельной работы студентов.

В дисциплинах «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» предметом изучения являются свойства и закономерности поведения реальных объектов, представляющих собой дисперсные системы. Дисперсные системы (золи, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли, пористые материалы и др.) обладают высокоразвитой поверхностью и широко используются в реакционных аппаратах при проведении различных технологических процессов. Поверхностные явления (смачивание, адгезия, адсорбция, коагуляция, седиментация и др.) лежат в основе таких процессов химической технологии как флотация, фильтрация, гранулирование, сушка, отстаивание и др.

Знание закономерностей, присущих дисперсным системам, необходимо не только для оптимизации технологических процессов, но и при получении материалов с заданными свойствами, а также при решении задач охраны окружающей среды (очистке сточных вод, улавливании промышленных выбросов). При решении задач студенты овладевают знаниями законов, которым подчиняются гетерогенные дисперсные системы и умением количественно характеризовать и описывать их свойства. Это создаст фундамент для дальнейшего освоения дисциплин специализации.

В основу настоящего сборника вошли задачи из изданного ТПУ в 1979 году задачника «Учебное пособие по коллоидной химии с расчетными упражнениями и задачами» А.С.Наумовой. Настоящий сборник дополнен задачами, изложенными в задачниках, приведенных в перечне используемой литературы, а также задачами, составленными авторами с использованием экспериментальных данных из оригинальных статей и монографий. Авторы стремились, чтобы основные вопросы коллоидной химии нашли отражение в соответствующих числовых заданиях и примерах, которые используются для организации самостоятельной работы студентов.

Задачник состоит из 14 параграфов, содержащих более 300 задач. В начале каждого параграфа приведен краткий теоретический материал, в котором большое внимание уделяется тем специфическим вопросам, которые недостаточно полно описаны в учебниках, приведены основ-

ные формулы для расчетов, представлены необходимые графические зависимости, приведены примеры решения типовых задач. Далее по каждой теме представлено по 20-30 задач для самостоятельного решения студентами.

Авторы стремились дать в задачнике материал, который способствовал бы выработке навыков обработки экспериментальных результатов графическими методами. Поэтому в сборнике большое внимание уделено заданиям, требующим для своего решения построения и исследования графических зависимостей (графическое дифференцирование кривой, нахождение тангенса угла наклона прямой и т.д.).

Авторы надеются, что настоящий сборник будет полезен и преподавателям при организации самостоятельной работы студентов.

Авторы будут признательны за критические замечания и пожелания, направленные на улучшение сборника.

§ 1. Дисперсность

Основными специфическими особенностями дисперсных систем являются: *гетерогенность* (многофазность) – качественная характеристика дисперсных систем и *дисперсность* (раздробленность) – количественная характеристика дисперсных систем.

Мерой раздробленности дисперсной системы может служить:

- *поперечный размер частицы* (a) – диаметр (d) для сферических частиц, длина ребра (l) для кубических частиц;
- *дисперсность* (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы:

$$D = \frac{1}{a}, \quad \mathcal{M}^{-1}; \quad (1.1)$$

- *удельная поверхность* ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{\sum V_{\partial.ф}}, \quad \frac{\mathcal{M}^2}{\mathcal{M}^3} = \mathcal{M}^{-1}. \quad (1.2)$$

Объем дисперсной фазы $V_{\partial.ф}$ часто не известен, поэтому вместо него используют массу дисперсной фазы $m_{\partial.ф}$. При этом:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{m_{\partial.ф}}, \quad \frac{\mathcal{M}^2}{\mathcal{K}\mathcal{Z}}. \quad (1.3)$$

Удельную поверхность дисперсной фазы не трудно вычислить, если известны размер и форма частиц. Например:

- для сферических частиц: $S_{шара} = 4\pi r^2$; $V_{шара} = 4/3 \pi r^3$, тогда:

$$S_{y\partial} = \frac{4\pi r^2}{4/3 \pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D, \quad (1.4)$$

- для кубических частиц: $S_{куб} = 6l^2$; $V_{куб} = l^3$, тогда:

$$S_{y\partial} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D. \quad (1.5)$$

В общем случае:

$$S_{y\partial} = k \frac{1}{a} = kD, \quad (1.6)$$

где: k – коэффициент, зависящий от формы частицы.

Таким образом, удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности, и обратно пропорциональна поперечному размеру частицы.

Число сферических частиц (n) в 1 м^3 дисперсной системы равно отношению объема (1 м^3) системы к объему одной сферической частицы:

$$n = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{шара}}} = \frac{1}{4/3 \pi r^3}. \quad (1.7)$$

Площадь удельной поверхности сферических частиц в 1 м^3 дисперсной системы будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = n \cdot S_{\text{шара}} = \frac{1}{4/3 \pi r^3} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D. \quad (1.8)$$

Число сферических частиц (n) в 1 кг дисперсной системы равно отношению массы (1 кг) к массе одной частицы. Масса одного шарика золя равна произведению объема шарика на плотность (ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$):

$$m_{\text{шара}} = V_{\text{шара}} \cdot \rho = 4/3 \pi r^3 \cdot \rho. \quad (1.9)$$

Тогда, число частиц в 1 кг золя для сферических частиц:

$$n = \frac{m_{\text{общ}}}{m_{\text{шара}}} = \frac{1}{4/3 \pi r^3 \cdot \rho}. \quad (1.10)$$

Тогда площадь удельной поверхности в 1 кг золя будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = n \cdot S_{\text{шара}} = \frac{1}{4/3 \pi r^3 \cdot \rho} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho}. \quad (1.11)$$

Поверхностная энергия

Дисперсные системы, имеющие сильно развитую поверхность, обладают избыточной поверхностной энергией, которая является мерой гетерогенности дисперсной системы.

Свободная поверхностная энергия G_S , $\text{Дж}/\text{м}^2$ определяется суммарной поверхностью частиц S и величиной поверхностного натяжения σ , которую можно рассматривать как величину удельной поверхностной энергии:

$$G_S = \sigma \cdot S.$$

Примеры решения задач

Пример 1.

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

Решение:

1. Поскольку $S_{\text{уд}} = \frac{S}{V}$, то общая поверхность частиц коллоидного золота равна: $S = S_{\text{уд}} \cdot V$.
2. Удельная поверхность кубических частиц: $S_{\text{уд}} = 6D$.
3. Объем золь золота связан с массой золь: $V = m/\rho$.

Тогда:

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

Пример 2.

Коллоидные частицы золота имеют дисперсность $D = 10^8 \text{ м}^{-1}$. Какой длины (L) будет нить, если 1 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота составляет $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

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

$$l = 1/D.$$

3. Число частиц золь равно общему объему золь $V_{\text{общ}}$, деленному на

объем одного кубика золота $V_{\text{куб}}$:
$$n = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{куб}}}.$$

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

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

6. Тогда длина нити золота будет равна:

$$L = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{куб}}} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^3} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^2} = \frac{m}{\rho} \cdot D^2$$
$$L = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} \cdot (10^8)^2 \text{ м}^{-2} = 5,1 \cdot 10^8 \text{ м} = 5,1 \cdot 10^5 \text{ км}$$

Пример 3.

Определите энергию Гиббса G_S поверхности капель водяного тумана массой $m = 4$ г при 293 К, если плотность воды $\rho = 0,998$ г/см³, поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², дисперсность частиц $D = 50$ мкм⁻¹.

Решение:

1. Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению:

$$G_S = \sigma \cdot S$$

2. Полная поверхность капель тумана равна произведению удельной поверхности на общий объем капель: $S = S_{\text{уд}} \cdot V$.

3. Для сферических частиц: $S_{\text{уд}} = 6D$.

4. С другой стороны: $V = \frac{m}{\rho}$.

4. Тогда: $S = S_{\text{уд}} \cdot V = 6D \cdot \frac{m}{\rho}$

5. Энергия Гиббса поверхности равна: $G_S = \sigma \cdot S = \sigma \cdot 6D \cdot \frac{m}{\rho}$

$$G_S = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{0,998 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 87,47 \text{ Дж}$$

Задачи для самостоятельного решения

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

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

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

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

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

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

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

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

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

10. Золя ртути состоит из шариков диаметром $6 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из $0,5 \text{ см}^3$ ртути?

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

а) число частиц в 1 г золя золота;

б) общую площадь поверхности частиц золота.

Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

12. Дисперсность золя ртути составляет $1,6 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. Рассчитайте:

а) суммарную поверхность частиц 1 г ртути;

б) общее число частиц в растворе при дроблении 0,1 г ртути.

Примите, что частицы золя ртути имеют сферическую форму. Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

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

14. Золя ртути состоит из сферических частиц диаметром $d = 6 \cdot 10^{-6}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из $2,5 \text{ см}^3$ ртути?

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

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

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

18. При изготовлении эмульсии масла в воде диаметр капель при машинном перемешивании составляет $4 \cdot 10^{-6}$ м, а при ручном взбалтывании $2 \cdot 10^{-5}$ м. Найдите, во сколько раз удельная площадь поверхности эмульсии масла при машинном перемешивании больше, чем при ручном взбалтывании. Плотность масла равна $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

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

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

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

22. Определите энергию Гиббса G_s поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, плотность воды $\rho = 0,997 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, дисперсность частиц тумана $D = 60 \text{ мкм}^{-1}$.

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

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

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

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

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

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

§ 2. Межмолекулярные взаимодействия. Когезия, адгезия, смачивание, растекание

В гетерогенных системах различают межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и между фазами.

Когезия – притяжение атомов или молекул внутри отдельной фазы, обусловленное межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы.

Работа когезии (W_K) – работа, затрачиваемая на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади поверхности. Так как при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения жидкости на границе с газом:

$$W_K = 2\sigma_{жг}. \quad (2.1)$$

Адгезия (прилипание, склеивание) – возникновение механической прочности при контакте поверхностей двух разных веществ.

Причиной адгезии является молекулярное притяжение контактирующих веществ или их химическое взаимодействие. Термодинамической характеристикой адгезии служит работа адгезии.

Работа адгезии (W_A) – работа, которую необходимо совершить для разделения двух контактирующих фаз. Работу адгезии рассчитывают по **уравнению Дюпре**:

$$W_A = \sigma_{ж_1г} + \sigma_{ж_2г} - \sigma_{ж_1ж_2}, \quad (2.2)$$

где: $\sigma_{ж_1г}$, $\sigma_{ж_2г}$, $\sigma_{ж_1ж_2}$ - поверхностные натяжения жидкостей на границе с газом и межфазное натяжение на границе раздела двух жидкостей.

Растекание одной жидкости по поверхности другой

Согласно **правилу Гаркинса**, растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление растекающейся жидкости.

Следовательно, при $W_A - W_K > 0$ происходит растекание, при $W_A - W_K < 0$, растекание не происходит.

Количественно растекание характеризуется **коэффициентом растекания** (φ):

$$\varphi = W_A - W_K = \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_2г} - \sigma_{ж_1ж_2}. \quad (2.3)$$

При этом, если $\varphi > 0$, то происходит растекание, если $\varphi < 0$, то растекание не происходит.

Смачивание

Смачивание (адгезия жидкости) – поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким веществом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздух).

При нанесении небольшого количества жидкости на поверхность твердого тела или на поверхность другой жидкости, имеющей большую плотность, возможны два случая: в первом случае жидкость растекается - **смачивает** поверхность (рис.2.1), в другом случае приобретает форму капли - наблюдается явление **несмачивания** (рис.2.2).

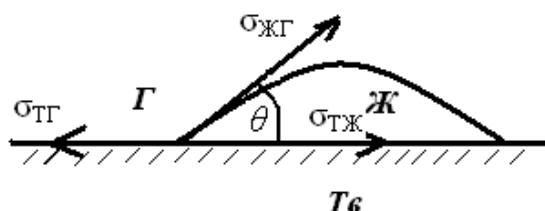


Рис.2.1. Капля жидкости смачивает поверхность (смачивание)

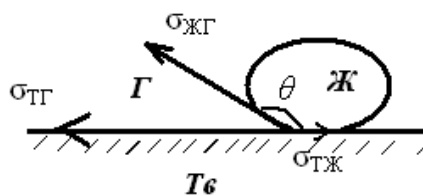
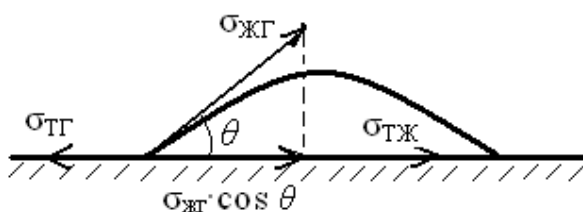


Рис.2.2. Капля жидкости не смачивает поверхность (несмачивание)

Мерой смачивания является **краевой угол смачивания** (θ), образуемый твердой поверхностью и касательной, проведенной в точку соприкосновения трех фаз.

В состоянии равновесия все три силы (σ_{TG} , σ_{TJ} , σ_{JG}) должны уравновешивать друг друга.



Вместо σ_{JG} берут ее проекцию на плоскость $\sigma_{JG} \cdot \cos \theta$.

Тогда: $\sigma_{TG} = \sigma_{TJ} + \sigma_{JG} \cdot \cos \theta$. Отсюда:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{TG} - \sigma_{TJ}}{\sigma_{JG}} \quad (2.4)$$

Полученное соотношение (2.4) называют **законом Юнга**.

Из закона Юнга следует что, изменяя поверхностное натяжение, можно управлять смачиванием:

1. Если $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta > 0$ и $\theta < 90^\circ$ - поверхность смачивается данной жидкостью.

2. Если $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta < 0$ и $\theta > 90^\circ$ - поверхность данной жидкостью не смачивается.

3. Если $\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta = 0$ и $\theta = 90^\circ$ - граница между смачиваемостью и несмачиваемостью.

Полного несмачивания, т.е. такого положения, когда краевой угол равен 180° , практически никогда не наблюдается, т.к. при соприкосновении конденсированных тел поверхностная энергия всегда уменьшается.

Различные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно **приближенному правилу** – лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу.

Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно проводят сопоставление с водой. По виду избирательного смачивания все твердые тела делят на группы:

- гидрофильные (олеофобные) материалы – лучше смачиваются водой, чем неполярными жидкостями: кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы.
- гидрофобные (олеофильные) материалы - лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: графит, уголь, сера, органические соединения с большим содержанием углеводородных групп.

Смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии и в процессе смачивания выделяется тепло. Теплота смачивания может характеризовать способность жидкости смачивать поверхность твердого тела (являться мерой гидрофильности поверхности), если нельзя определить краевой угол смачивания.

Для сравнительной оценки лиофильных свойств твердой фазы используют **коэффициент фильности** (β), который равен отношению удельных теплот смачивания водой $Q_{\text{смачивания}}^{H_2O}$ и неполярной органической жидкостью $Q_{\text{смачивания}}^{орг}$:

$$\beta = \frac{Q_{\text{смачивания}}^{H_2O}}{Q_{\text{смачивания}}^{орг}} . \quad (2.5)$$

Для гидрофильной поверхности $\beta > 1$, для гидрофобной $\beta < 1$.

При ограниченной растворимости жидкостей друг в друге и при отсутствии между ними химических реакций, поверхностное натяжение на границе раздела фаз подчиняется правилу Антонова (1907).

Правило Антонова: если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе $Ж_1/Ж_2$ равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром:

$$\sigma_{Ж_1/Ж_2} = \sigma_{Ж_1/Г} - \sigma_{Ж_2/Г}. \quad (2.6)$$

Примеры решения задач

Пример 1.

Вычислите поверхностное натяжение на границе раздела бензол - вода после взбалтывания бензола с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение бензола и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0288 и 0,0727 Дж/м².

Решение:

Вычислим поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей по правилу Антонова:

$$\sigma_{Ж_1/Ж_2} = \sigma_{Ж_1/Г} - \sigma_{Ж_2/Г} = 0,0727 - 0,0288 = 0,0439 \text{ Дж/м}^2.$$

Пример 2.

Вычислите коэффициент растекания и определите, будет ли гексан растекаться по поверхности воды, если работа когезии для гексана равна 0,0328 Дж/м², а работа адгезии гексана к воде равна 0,0401 Дж/м²?

Решение:

Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса:

$\varphi = W_A - W_K = 0,0401 - 0,0328 = 0,0073 \text{ Дж/м}^2 > 0$, следовательно гексан будет растекаться по поверхности воды.

Пример 3.

Вычислите коэффициент растекания для октана при 20°C. Поверхностное натяжение воды, октана и межфазное натяжение соответственно равны: 0,0728, 0,0218 и 0,0486 Дж/м². Будет ли октан растекаться по поверхности воды?

Решение:

Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса:

$$\varphi = \sigma_{ж_1Г} - \sigma_{ж_2Г} - \sigma_{ж_1ж_2}$$

$\varphi = 0,0728 - 0,0218 - 0,0486 = 0,0024 \text{ Дж/м}^2 > 0$, следовательно, октан будет растекаться по поверхности воды.

Пример 4.

Теплота смачивания твердой поверхности водой составляет 85,415 кДж/кг, а бензолом равна 30,948 кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

Решение:

$$\beta = \frac{Q_{\text{смачивания}}^{H_2O}}{Q_{\text{смачивания}}^{орг}} = \frac{85,42}{30,95} = 2,76 > 1, \text{ следовательно, данная поверхность}$$

является гидрофильной.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вода взболтана с бензольным раствором амилового спирта. Найдите поверхностное натяжение на границе раздела фаз, если поверхностное натяжение бензольного раствора спирта и воды на границе с воздухом соответственно равны $0,0414$ и $0,0727$ Дж/м².

2. По коэффициенту растекания определите, будет ли растекаться сероуглерод CS_2 по воде, если работа когезии для сероуглерода равна $0,0628$ Дж/м², а работа адгезии сероуглерода к воде равна $0,0558$ Дж/м².

3. Теплота смачивания угля водой равна $24,685$ кДж/кг, а бензолом $66,946$ кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

4. Вычислите коэффициент растекания для хлороформа при $20^\circ C$. Поверхностное натяжение воды, хлороформа и межфазное натяжение соответственно равны: $0,0728$, $0,0273$ и $0,0277$ Дж/м². Будет ли хлороформ растекаться по поверхности воды?

5. Определите поверхностное натяжение водного раствора $NaCl$, если после взбалтывания его с бензолом межфазное натяжение составляет $0,0454$ Дж/м². Поверхностное натяжение бензола на границе с воздухом составляет $0,0288$ Дж/м².

6. Вычислите коэффициент растекания по воде для бензола и анилина, если работа когезии для бензола равна $0,0577$ Дж/м², для анилина равна $0,0832$ Дж/м², а работы адгезии соответственно равны $0,0666$ и $0,1096$ Дж/м². Объясните различие в коэффициентах растекания.

7. Теплота смачивания силикагеля водой составляет $38,074$ кДж/кг, а бензолом равна $18,410$ кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

8. Вычислите коэффициент растекания олеиновой кислоты по поверхности воды при $20^\circ C$. Поверхностное натяжение воды, кислоты и межфазное натяжение соответственно равны: $0,0728$, $0,0323$ и $0,0160$ Дж/м². Будет ли кислота растекаться по поверхности воды?

9. Определите поверхностное натяжение водного раствора сахарозы, если после взбалтывания его с бензолом межфазное натяжение

составляет $0,0439 \text{ Дж/м}^2$. Поверхностное натяжение бензола на границе с воздухом равно $0,0288 \text{ Дж/м}^2$.

10. Взяты вещества: гептан и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны: $0,0402$ и $0,0556 \text{ Дж/м}^2$, а работы адгезии равны: $0,0419$ и $0,0948 \text{ Дж/м}^2$. Объясните различие в коэффициентах растекания.

11. Коэффициент фильности дисперсной фазы $\beta = 3,5$, а теплота смачивания ее водой равна $100,498 \text{ кДж/кг}$. Определите теплоту смачивания данного вещества бензолом. Является ли данная поверхность гидрофильной?

12. Будет ли растекаться йодбензол по поверхности воды при $16,8^\circ\text{C}$, если поверхностное натяжение воды, йодбензола и межфазное натяжение соответственно равны: $0,0733$, $0,0403$, $0,0457 \text{ Дж/м}^2$?

13. Найдите поверхностное натяжение на границе раздела гексан – вода после взбалтывания гексана с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение гексана и воды на границе с воздухом соответственно равны $0,0184$ и $0,0727 \text{ Дж/м}^2$.

14. Взяты вещества: йодистый этил и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны: $0,0498$ и $0,0556 \text{ Дж/м}^2$, а работы адгезии равны: $0,0637$ и $0,0948 \text{ Дж/м}^2$. Объясните различие в коэффициентах растекания.

15. Теплота смачивания силикагеля водой равна $38,074 \text{ кДж/кг}$, а гексаном равна $18,420 \text{ кДж/кг}$. Является ли данная поверхность гидрофобной?

16. Будет ли растекаться бензол по поверхности воды при 20°C , если поверхностное натяжение воды, бензола и межфазное натяжение соответственно равны: $0,0728$, $0,0288$, $0,0351 \text{ Дж/м}^2$?

17. Определите поверхностное натяжение водного раствора бутанола, если после взбалтывания его с бензолом межфазное натяжение составляет $0,0355 \text{ Дж/м}^2$. Поверхностное натяжение бензола на границе с воздухом равно $0,0288 \text{ Дж/м}^2$. Как введение в водный раствор бутанола влияет на поверхностное натяжение воды?

18. Взяты вещества: йодистый этил и анилин. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны: 0,0498 и 0,0832 Дж/м², а работы адгезии равны: 0,0637 и 0,1096 Дж/м²?

19. Теплота смачивания угля водой равна 24,685 кДж/кг, а гексаном составляет 67,000 кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

20. Будет ли растекаться гексан по поверхности воды при 20°C, если поверхностное натяжение воды, гексана и межфазное натяжение соответственно равны: 0,0728, 0,0184, 0,0471 Дж/м².

21. Найдите поверхностное натяжение на границе раздела хлороформ – вода после взбалтывания хлороформа с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение хлороформа и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0271 и 0,0727 Дж/м².

22. Взяты вещества: бензол и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны: 0,0577 и 0,0556 Дж/м², а работы адгезии равны: 0,0666 и 0,0948 Дж/м². Объясните различие в коэффициентах растекания.

23. Теплота смачивания графита водой равна 6,285 кДж/кг, а бензолом составляет 6,704 кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

24. Будет ли сероуглерод растекаться по поверхности воды при 20°C, если поверхностное натяжение воды, сероуглерода и межфазное натяжение соответственно равны: 0,0728, 0,0323, 0,0475 Дж/м²?

25. Гексан взболтан с водным раствором изопропилового спирта. Найдите межфазное натяжение на границе раздела фаз, если поверхностное натяжение водного раствора спирта и гексана на границе с воздухом соответственно равны 0,0695 и 0,0184 Дж/м².

26. Взяты вещества: сероуглерод и гептиловая кислота. Какое из них будет растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны: 0,0628 и 0,0556 Дж/м², а работы адгезии равны: 0,0558 и 0,0948 Дж/м². Объясните различие в коэффициентах растекания.

§ 3. Методы определения поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение (σ) – работа изотермического обратимого процесса, затраченная на образование единицы поверхности раздела фаз.

Методы определения поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – газ делятся на две группы: динамические (кинетические) и статические.

К динамическим методам относятся:

- метод наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод Ребиндера);
- метод счета капель (сталагмометрический метод);
- метод отрыва кольца;
- метод пластинки Вильгельми и др.

Из статических методов наиболее известным является метод поднятия жидкости в капилляре.

Рассмотрим краткую характеристику этих методов.

Метод наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод Ребиндера)

Этот метод является наиболее удобным, универсальным и точным и основан на положении: наибольшее давление (p), необходимое для отрыва пузырька воздуха от капилляра, погруженного в жидкость, пропорционально поверхностному натяжению (σ) этой жидкости: $p = k\sigma$, где k – некоторая константа.

Поверхностное натяжение исследуемой жидкости (σ_x) определяют относительным способом: находят наибольшее давление пузырька газа в чистой воде (p_0) и в исследуемой жидкости (p_x). Расчет поверхностного натяжения проводят, измеряя разности высот манометрической жидкости при проскоке газового пузырька в воду (h_0) и в исследуемую жидкость (h_x):

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_0} = \frac{p_x}{p_0} = \frac{h_x}{h_0}, \quad \text{отсюда}$$
$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{p_x}{p_0} = \sigma_0 \frac{h_x}{h_0}, \quad (3.1)$$

где: σ_0 - поверхностное натяжение воды, которое при данной температуре находят по справочнику.

Сталагмометрический метод (метод счета капель)

Метод не очень точен, но исключительно прост. Определение поверхностного натяжения проводят посредством счета капель, образующихся при вытекании определенного объема жидкости из сталагмометра, и основан на положении: при вытекании жидкости из капилляра сталагмометра вес образующейся капли (P) в момент отрыва капли равен силе (F), стремящейся удержать каплю.

Сила, стремящаяся удержать каплю, пропорциональна поверхностному натяжению (σ) вытекающей из капилляра жидкости:

$$F = 2\pi \cdot R \cdot \sigma,$$

где: R – радиус капилляра.

Вес, образующейся капли связан с числом капель уравнением:

$$P = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n},$$

где: ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$, V – объем сталагмометра, n – число капель. Так как $V \cdot \rho$ – масса жидкости в сталагмометре, то $V \cdot \rho \cdot g$ – вес жидкости в сталагмометре.

Тогда:

$$2\pi \cdot R \cdot \sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n}.$$

Отсюда, поверхностное натяжение жидкости будет равно:

$$\sigma = \frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} \left(\frac{\rho}{n} \right). \quad (3.2)$$

Для каждого сталагмометра величина $\frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} = const$, плотность жидкости определяют из отдельного опыта.

Чтобы исключить характеристики сталагмометра, подсчитывают число капель исследуемой (n_x) и стандартной жидкостей (n_0). В качестве стандартной жидкости обычно используют дистиллированную воду, поверхностное натяжение которой известно (σ_0). Тогда:

$$\sigma_x = \sigma_0 \cdot \frac{n_0 \cdot \rho_x}{n_x \cdot \rho_0}. \quad (3.3)$$

Метод капиллярного поднятия жидкости

При погружении в жидкость капилляра уровень жидкости, смачивающей стенки капилляра, выше, чем ее аналогичный уровень в широком сосуде. Причем уровень жидкости в капилляре тем выше, чем меньше радиус капилляра. Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то жидкость в капилляре будет опускаться.

Высоту капиллярного поднятия (опускания) жидкости в капилляре рассчитывают по уравнению Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot R},$$

где: ρ - плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$, R - радиус капилляра; θ - краевой угол смачивания.

На практике краевой угол смачивания θ часто не известен. В этом случае принимают, что жидкость полностью смачивает стенки капилляра (полное смачивание), следовательно, $\theta=0^\circ$, $\cos \theta = 1$, тогда уравнение Жюрена приобретает вид:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho \cdot g \cdot R}. \quad (3.4)$$

В таком виде уравнение Жюрена используют в практических расчетах для вычисления поверхностного натяжения жидкостей методом поднятия жидкости в капилляре. Отсюда поверхностное натяжение будет равно:

$$\sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot g \cdot R}{2}. \quad (3.5)$$

Примеры решения задач

Пример 1.

Вычислите поверхностное натяжение анилина при 292 К, если методом наибольшего давления пузырька газа получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду составляет $11,82 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в анилин равно $7,12 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды $72,55 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Решение: Поверхностное натяжение анилина рассчитываем по уравнению (3.1):

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{p_x}{p_0} = 72,55 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{7,12 \cdot 10^2}{11,82 \cdot 10^2} = 43,7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

Пример 2.

Вычислите поверхностное натяжение воды при 17°C методом счета капель, если диаметр капилляра 5,03 мм, а 8 капель воды имеют объем 0,941 мл. Плотность воды равна 0,999 г/мл. Полученную величину сравните с табличной ($73,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²).

Решение: Вычислим поверхностное натяжение методом счета капель по уравнению (3.2):

$$\sigma = \frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} \left(\frac{\rho}{n} \right) = \frac{9,41 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 \cdot 0,999 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3}{3,14 \cdot 5,03 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot 8} = 0,0729 \text{ кг/с}^2 = \\ = 0,0729 \text{ Н/м} = 72,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

Полученное значение поверхностного натяжения воды довольно хорошо совпадает с табличной величиной.

Пример 3.

Вычислите поверхностное натяжение воды по методу поднятия жидкости в капилляре, если при опускании капилляра в воду она поднялась на 22,5 мм. Радиус капилляра был предварительно определен по длине и весу столбика ртути, затянутой в капилляр на высоту 7,3 см. Масса ртути составляет 1,395 г, плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение:

1. Найдем радиус капилляра. Объем капилляра (цилиндра) равен:

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot h.$$

С другой стороны $V = \frac{m}{\rho}$. Получаем: $\pi \cdot R^2 \cdot h = \frac{m}{\rho}$.

Отсюда находим радиус капилляра:

$$R = \sqrt{\frac{m}{\rho \cdot \pi \cdot h}} = \sqrt{\frac{1,395 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 3,14 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}}} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

2. Вычислим поверхностное натяжение воды по уравнению (3.5):

$$\sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot g \cdot R}{2} = \frac{22,5 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}}{2} = \\ = 0,0739 \text{ кг/с}^2 = 0,0739 \text{ Н/м} = 73,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите поверхностное натяжение раствора масляной кислоты по методу Ребиндера, если давление пузырька при проскакивании его в воду равно $12,3 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в раствор кислоты составляет $10,1 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды равно $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

2. С помощью сталагмометра получены следующие данные: среднее число капель воды 54,7, среднее число капель исследуемой жидкости 88,2. При температуре опыта $17,5^\circ\text{C}$ поверхностное натяжение воды составляет $72,38 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Плотности воды и исследуемой жидкости соответственно равны: 0,999 г/мл и 1,131 г/мл. Вычислите поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

3. До какой высоты поднимется вода в капилляре диаметром равным 0,1 мм, если при 15°C поверхностное натяжение воды составляет $73,26 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

4. Вычислите поверхностное натяжение водного раствора паратулидина, если пузырек в раствор проскакивает при давлении $6,34 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в воду при давлении $9,55 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды при 20°C равно $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

5. Вычислите поверхностное натяжение анилина при 15°C , если с помощью сталагмометра получены следующие данные: число капель анилина 32, число капель воды 18. Плотность анилина составляет 1,035 г/мл, плотность воды равна 0,999 г/мл. Поверхностное натяжение воды при 15°C равно $73,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

6. Определите диаметр трубки капилляра, если хлороформ поднимается в ней на 19,3 мм. Поверхностное натяжение хлороформа равно $27,24 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, плотность хлороформа составляет $1,48 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

7. Вычислите поверхностное натяжение ацетона при 283 К, если методом наибольшего давления пузырька газа получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду равно $14,1 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в ацетон составляет $4,75 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды при 10°C равно $74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

8. Вычислите поверхностное натяжение гексана при 20°C , если методом счета капель получены следующие данные: число капель гексана

65, число капель воды 25. Плотность гексана равна 0,6595 г/мл, плотность воды 0,9982 г/мл. Поверхностное натяжение воды при 20°C равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

9. Вычислить поверхностное натяжение воды по методу поднятия жидкости в капилляре, если вода при 20°C поднимается на высоту 3,53 см. Радиус капилляра был предварительно определен по длине и весу столбика ртути, затянутой в капилляр на высоту 8,04 см. Масса ртути 0,565 г, плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

10. Вычислите поверхностное натяжение раствора уксусной кислоты по методу Ребиндера, если давление пузырька при проскакивании его в воду равно $10,8 \cdot 10^2$ Н/м², а в раствор кислоты составляет $4,13 \cdot 10^2$ Н/м². Поверхностное натяжение воды равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

11. Вычислите поверхностное натяжение уксусной кислоты при 20°C, если методом счета капель получены следующие данные: число капель уксусной кислоты 44, число капель воды 16. Плотность кислоты равна 1,0491 г/мл, плотность воды составляет 0,9982 г/мл. Поверхностное натяжение воды при 20°C равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

12. Вычислите поверхностное натяжение глицерина, если в капилляре с радиусом 0,4 мм он поднялся на 26,8 мм. Плотность глицерина составляет 1,26 г/см³.

13. Вычислите поверхностное натяжение глицерина при 30°C, если пузырек в глицерин проскакивает при давлении $8,67 \cdot 10^2$ Н/м², а в воду при давлении $10,46 \cdot 10^2$ Н/м². Поверхностное натяжение воды при 30°C равно $71,15 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

14. Вычислите поверхностное натяжение глицерина при 15°C методом счета капель, если радиус капилляра 4,05 мм, а 10 капель глицерина имеют объем 12,2 мл. Плотность глицерина равна 1,2625 г/мл.

15. Вычислите поверхностное натяжение ртути, если в стеклянном капилляре с радиусом 0,6 мм столбик ее опустился на 12,0 мм ниже уровня ртути в сосуде. Плотность ртути равна 13,56 г/см³.

16. Вычислите поверхностное натяжение толуола при 323 К, если методом наибольшего давления пузырька газа получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду равно

$14,28 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в толуол составляет $5,03 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды при 323 К равно $67,91 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

17. Вычислите поверхностное натяжение нитробензола при 10°C сталагмометрическим методом, если радиус капилляра 3,04 мм, а 13 капель нитробензола имеют объем 0,934 мл. Плотность нитробензола 1,2131 г/мл. Полученную величину сравните с табличной.

18. До какой высоты поднимется уксусная кислота в капилляре диаметром 0,2 мм, если при 20°C поверхностное натяжение кислоты равно $27,80 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Плотность уксусной кислоты составляет $1,049 \text{ г/см}^3$.

19. Вычислите поверхностное натяжение муравьиной кислоты при 30°C по методу Ребиндера, если давление пузырька при проскакивании его в воду равно $12,3 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в кислоту составляет $6,3 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды при 30°C равно $71,15 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

20. Вычислите поверхностное натяжение этанола при 30°C , если методом счета капель получены следующие данные: число капель этанола равно 44, число капель воды равно 17. Плотность этанола 0,781 г/мл, плотность воды 0,9956 г/мл. Поверхностное натяжение воды при 30°C равно $71,15 \text{ мДж/м}^2$. Полученную величину сравните с табличной.

21. Определите диаметр трубки капилляра, если ацетон поднимается в ней на 6,3 мм. Поверхностное натяжение ацетона составляет $23,70 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, плотность ацетона равна $0,791 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

22. Вычислите поверхностное натяжение сероуглерода, если пузырек в сероуглерод проскакивает при давлении $6,34 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в воду при давлении $11,46 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды при 20°C равно $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

23. Вычислите поверхностное натяжение анилина, если с помощью сталагмометра Траубе получены следующие данные: число капель анилина равно 42, число капель воды 18. Плотность анилина 1,013 г/мл, плотность воды 0,9956 г/мл. Поверхностное натяжение воды при 30°C составляет $71,15 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

24. Определите диаметр капилляра, если хлороформ поднялся в нем на высоту 9,68 мм. Поверхностное натяжение хлороформа составляет $27,14 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, плотность хлороформа равна $1,488 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

§ 4. Адсорбция на границе твердое тело – газ. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

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

Количественно величину адсорбции выражают двумя способами:

- **абсолютная адсорбция** (A) – количество вещества (моль) в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента;

- **гиббсовская (избыточная) адсорбция** (Γ) – избыточное число моль адсорбата в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с тем числом моль, который бы находился в адсорбционном объеме в отсутствие адсорбции.

При больших избытках адсорбата в поверхностном слое величины A и Γ приблизительно равны.

Если адсорбентом является твердое пористое тело, общую поверхность которого определить невозможно, то адсорбцию Γ относят к единице массы адсорбента.

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

Уравнение **изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра** было получено на основе теории мономолекулярной адсорбции, которая была создана Лэнгмюром при изучении адсорбции газов на твердых адсорбентах:

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (4.1)$$

где: p – парциальные давления газа, K – константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюра, A_{∞} – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

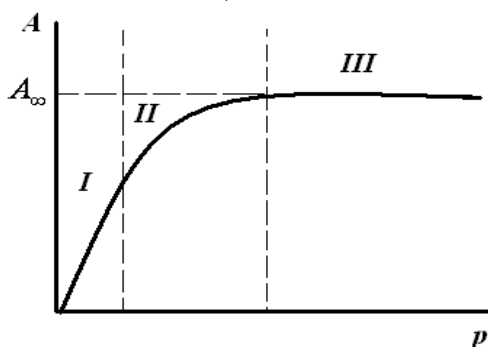


Рис.4.1. Изотерма мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра в координатах $A=f(p)$.

На изотерме адсорбции Лэнгмюра выделяют три участка:

I - в области малых давлений ($p \rightarrow 0, Kp \ll 1$), тогда: $A = A_\infty \cdot Kp$, величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации (уравнение Генри).

III - в области больших давлений ($Kp \gg 1$), тогда: $A = A_\infty$, вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата.

II - в области средних давлений:

$$A = A_\infty \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Расчет констант уравнения Лэнгмюра

Константы (K и A_∞) уравнения Лэнгмюра рассчитывают графическим способом. Для этого уравнение (4.1) приводят к линейному виду: $y = a + bx$.

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{A_\infty K} + \frac{1}{A_\infty} p. \quad (4.2)$$

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра (рис.4.2):

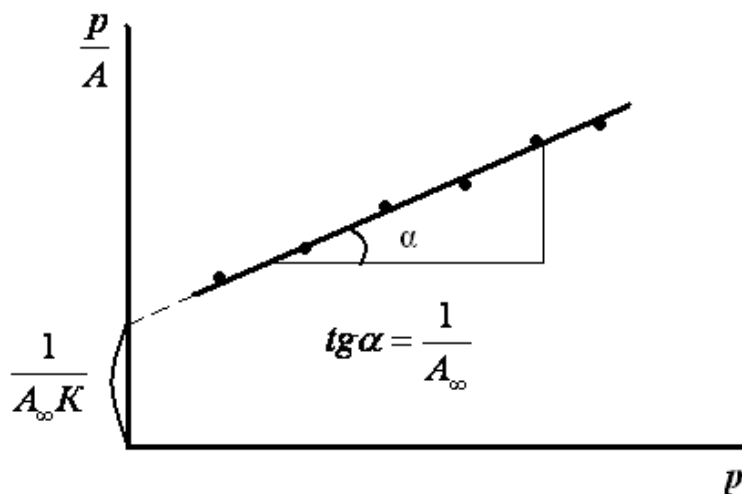


Рис.4.2. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра.

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $\frac{1}{A_\infty K}$, тангенс угла наклона прямой равен $\text{tg } \alpha = \frac{1}{A_\infty}$.

Примеры решения задач

Пример 1.

При адсорбции углекислого газа на активированном угле были получены следующие данные:

$p \cdot 10^{-2}, \text{ Н/м}^2$	9,9	49,7	99,8	200
$A \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	32,0	70,0	91,0	102,0

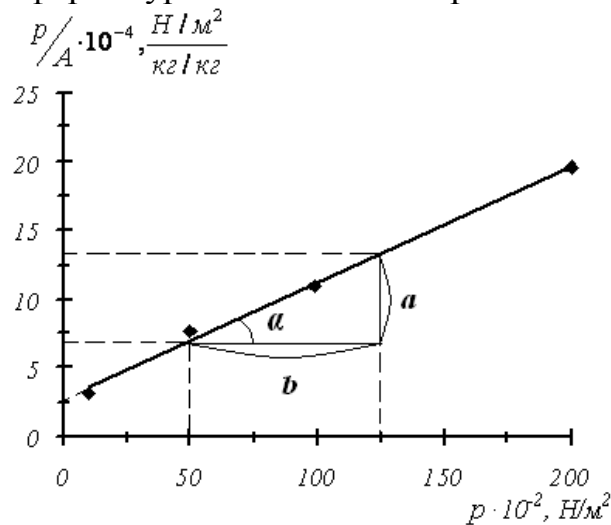
Графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму Лэнгмюра.

Решение:

1. Для построения изотермы Лэнгмюра в линейных координатах рассчитаем значения p/A для каждого значения p :

$p \cdot 10^{-2}, \text{ Н/м}^2$	$A \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	$\frac{p}{A}, \frac{\text{ Н/м}^2}{\text{ кг/кг}}$
9,9	32,0	$\frac{p}{A} = \frac{9,9 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}} = 3,1 \cdot 10^4$
49,7	70,0	$\frac{p}{A} = \frac{49,7 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{70 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}} = 7,1 \cdot 10^4$
99,8	91,0	$\frac{p}{A} = \frac{99,8 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{91 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}} = 10,9 \cdot 10^4$
200	102,0	$\frac{p}{A} = \frac{200 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{102 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}} = 19,6 \cdot 10^4$

2. По полученным значениям строим изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра:



3. Графически рассчитываем константы уравнения Лэнгмюра:

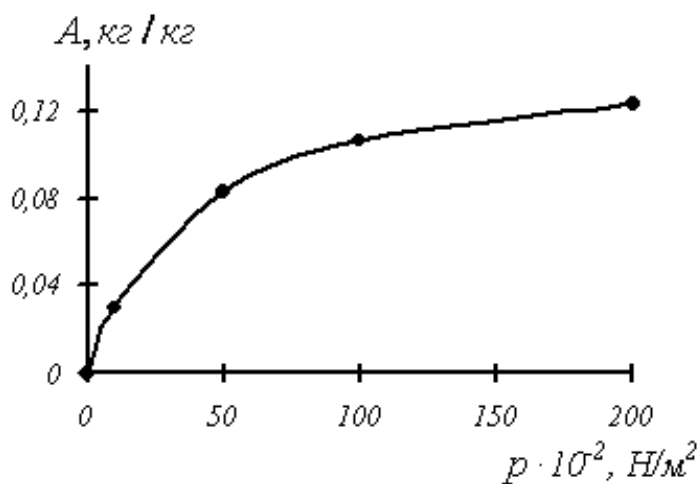
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_{\infty}}, \quad A_{\infty} = \operatorname{ctg} \alpha = \frac{b}{a} = \frac{(125-51) \cdot 10^2 \text{ H/м}^2}{(13-7) \cdot 10^4 \text{ H/м}^2 / \text{кг/кг}} = 0,146 \text{ кг/кг},$$

$$\frac{1}{A_{\infty} K} = 2,5 \cdot 10^4 \frac{\text{H/м}^2}{\text{кг/кг}}, \quad K = \frac{1}{2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,152} = 2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{H}.$$

4. Рассчитываем величину адсорбции по уравнению (4.1):

$p \cdot 10^{-2}, \text{ H/м}^2$	$A, \text{ кг/кг}$
9,9	$A = 0,146 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \cdot \frac{2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{H} \cdot 9,9 \cdot 10^2 \text{ H/м}^2}{1 + 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 9,9 \cdot 10^2} = 0,03$
49,7	$A = 0,146 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \cdot \frac{2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{H} \cdot 49,7 \cdot 10^2 \text{ H/м}^2}{1 + 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 49,7 \cdot 10^2} = 0,083$
99,8	$A = 0,146 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \cdot \frac{2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{H} \cdot 99,8 \cdot 10^2 \text{ H/м}^2}{1 + 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 99,8 \cdot 10^2} = 0,106$
200	$A = 0,146 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \cdot \frac{2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{H} \cdot 200 \cdot 10^2 \text{ H/м}^2}{1 + 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot 10^2} = 0,123$

4. Строим изотерму адсорбции Лэнгмюра:



Задачи для самостоятельного решения

1. По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 298 К графически определите константы уравнения Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$C \cdot 10^2$, моль/л	3,0	6,0	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,70	1,05	1,12	1,15

2. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на цеолите при 293 К графически определите константы уравнения Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^2$, Н/м ²	1,0	10,0	75,0	200,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	35,0	112,0	174,0	188,0

3. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на активированном угле графически определите константы уравнения Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^2$, Н/м ²	10,0	44,8	144,0	250,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	32,3	66,7	117,2	145,0

4. По приведенным ниже опытным данным адсорбции N₂O на древесном угле графически определите константы уравнения Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^5$, Н/м ²	1,90	5,88	12,06	16,82
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,160	0,189	0,199	0,200

5. По приведенным ниже опытным данным адсорбции этилена на древесном угле графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^5$, Н/м ²	1,62	3,44	6,70	10,13
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,130	0,154	0,169	0,172

6. По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 423 К графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$C \cdot 10^2$, моль/л	1,5	4,5	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,40	1,05	1,18	1,20

7. При изучении адсорбции N_2O на древесном угле были получены следующие данные:

$p \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	1,61	3,55	7,40	12,06
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,150	0,183	0,191	0,199

Графически определите константы уравнения Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

8. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на активированном угле найдите константы уравнения Лэнгмюра, пользуясь которыми, рассчитайте и постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	9,9	99,8	297,0	398,5
$A \cdot 10^3$, кг/кг	32,0	91,0	107,3	108,0

9. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на цеолите при 293 К графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	1,0	5,0	30,0	100,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	35,0	86,0	152,0	178,0

10. По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 473 К графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$C \cdot 10^2$, моль/л	3,0	6,0	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,85	1,30	1,35	1,40

11. По экспериментальным данным адсорбции CO_2 на активированном угле графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	10,0	100,0	250,0	452,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	32,3	96,2	145,0	177,0

12. По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 423 К графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$C \cdot 10^2$, моль/л	3,0	6,0	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,80	1,13	1,18	1,20

13. По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 473 К графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$C \cdot 10^2$, моль/л	1,5	4,5	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,52	1,13	1,35	1,40

14. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на цеолите при 293 К графически определите константы в уравнении Лэнгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	5,0	10,0	30,0	75,0	100,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0

15. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на активированном угле найдите константы в уравнении Лэнгмюра, рассчитайте и постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	49,7	99,8	200,0	297,0	398,5
$A \cdot 10^3$, кг/кг	70,0	91,0	102,0	107,3	108,0

16. По экспериментальным данным адсорбции аргона на слюде при 90 К вычислите константы уравнения Лэнгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

p , Н/м ²	373	680	1266	1733	4532
$A \cdot 10^6$, м ³ /кг	11,8	17,3	230	26,0	32,7

17. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на активированном угле вычислите константы уравнения Лэнгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	9,9	49,7	99,8	200,0	297,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	32,0	70,0	91,0	102,0	107,3

18. При исследовании адсорбции стеариновой кислоты в гексане на порошке стали, получены следующие экспериментальные данные:

C , моль/л	0,031	0,062	0,125	0,250	0,500
$A \cdot 10^6$, моль/м ²	2,05	3,42	4,52	5,26	6,03

Вычислите константы уравнения Лэнгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

19. По экспериментальным данным адсорбции аргона на активированном угле вычислите константы уравнения Лэнгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$p \cdot 10^3$, Н/м ²	2,5	3,43	7,42	13,10	17,20
$A \cdot 10^4$, моль/г	1,68	2,27	4,47	6,97	8,19

20. По экспериментальным данным адсорбции СО на древесном угле при 273 К вычислите константы уравнения Лэнгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

p , мм.рт.ст.	100	300	500	600	700
$A \cdot 10^3$, моль/г	46,2	113,4	164,6	185,6	205,6

21. По экспериментальным данным адсорбции паров воды макропористым силикагелем вычислите константы уравнения Лэнгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

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

22. По экспериментальным данным адсорбции бензола на поверхности непористой сажи вычислите константы уравнения Лэнгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

p , Н/м ²	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$A \cdot 10^2$, моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	4,58

23. По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 298 К вычислите константы уравнения Лэнгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

$C \cdot 10^2$, моль/л	3,0	4,5	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,70	0,95	1,12	1,15

§ 5. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Современная обобщенная теория полимолекулярной адсорбции газа на твердой поверхности была разработана в 1935-1940 гг. Брунауэром, Эмметом и Теллером. Эта теория получила название теории БЭТ по первым буквам фамилий авторов.

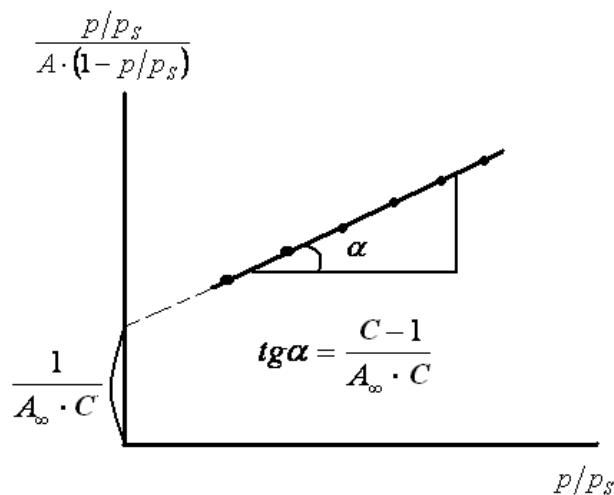
С. Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер вывели *уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ*:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot p/p_s}{(1 - p/p_s) \cdot (1 + (C - 1) \cdot p/p_s)}, \quad (5.1)$$

где: A_{∞} – емкость первого адсорбционного монослоя, зависящая от геометрии молекул и определяемая площадью, которую занимает одна молекула в насыщенном монослое; p/p_s – относительное давление пара (p – равновесное давление пара, p_s – давление насыщенного пара); C – константа, характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое.

Для расчета параметров адсорбции по теории БЭТ уравнение полимолекулярной адсорбции приводят к линейному виду:

$$\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot C} + \frac{(C - 1)}{A_{\infty} \cdot C} \cdot p/p_s. \quad (5.2)$$



Теория БЭТ широко используется в практике для нахождения адсорбированного количества вещества, а также для нахождения удельной поверхности адсорбента $S_{уд}$:

$$S_{уд} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (5.3)$$

где: S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата, N_A – число Авогадро, A_{∞} – емкость первого адсорбционного монослоя.

Пример решения задачи

Пример 1.

Ниже приведены экспериментальные данные адсорбции азота на TiO_2 (рутиле) при 75 К:

p/p_s	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
A , моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Вычислите константы в уравнении БЭТ, используя которые, рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота $S_0 = 0,16 \text{ нм}^2$.

Решение:

1. В линейной форме уравнение БЭТ имеет вид:

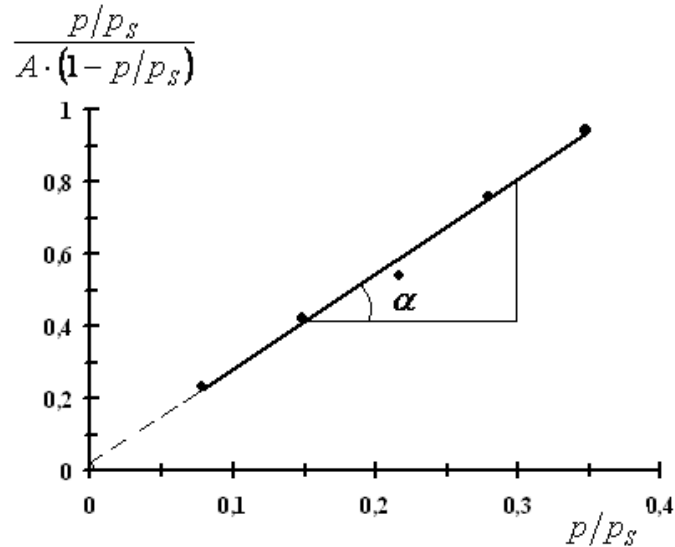
$$\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty \cdot C} + \frac{(C-1)}{A_\infty \cdot C} \cdot p/p_s.$$

Для построения изотермы адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ рассчитаем значения: $\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)}$.

p/p_s	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
A , моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567
$\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)}$	0,231	0,420	0,593	0,756	0,941

1. $\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{0,078}{0,367 \text{ моль/кг} \cdot (1 - 0,078)} = 0,231 \text{ кг/моль}.$
2. $\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{0,149}{0,417 \text{ моль/кг} \cdot (1 - 0,149)} = 0,420 \text{ кг/моль}.$
3. $\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{0,217}{0,467 \text{ моль/кг} \cdot (1 - 0,217)} = 0,593 \text{ кг/моль}.$
4. $\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{0,279}{0,512 \text{ моль/кг} \cdot (1 - 0,279)} = 0,756 \text{ кг/моль}.$
5. $\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{0,348}{0,567 \text{ моль/кг} \cdot (1 - 0,348)} = 0,941 \text{ кг/моль}.$

2. По рассчитанным данным строим прямую в координатах линейной формы уравнения БЭТ:



3. Из графика находим:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{A_{\infty} \cdot C} = \frac{(0,8-0,41) \text{ кг} / \text{ моль}}{0,3-0,15} = 2,6 \quad \text{кг} / \text{ моль},$$

$$\frac{1}{A_{\infty} \cdot C} = 0,03 \quad \text{кг} / \text{ моль}.$$

4. Для нахождения констант в уравнении БЭТ решаем совместно систему уравнений:

$$\frac{C-1}{A_{\infty} \cdot C} = 2,6 \quad (\text{а}), \quad \frac{1}{A_{\infty} \cdot C} = 0,03 \quad (\text{б}).$$

Для этого из уравнения (а) выразим A_{∞} и подставим в (б):

$$2,6 \cdot A_{\infty} \cdot C = C-1, \quad A_{\infty} = \frac{C-1}{2,6C},$$

$$\frac{1}{\frac{(C-1)C}{2,6C}} = 0,03, \quad \frac{2,6}{C-1} = 0,03, \quad C = \frac{2,6}{0,03} + 1 = 87,66,$$

$$A_{\infty} = \frac{C-1}{2,6 \cdot C} = \frac{87,66-1}{2,6 \cdot 87,66} = 0,38 \quad \text{моль} / \text{ кг}.$$

5. Удельную поверхность адсорбента рассчитываем по уравнению (5.3):

$$\begin{aligned} S_{y0} &= A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0 = 0,38 \text{ моль} / \text{ кг} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = \\ &= 3,66 \cdot 10^4 \text{ м}^2 / \text{ кг} \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. По изотерме адсорбции азота при 77 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота $S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,04	0,09	0,16	0,20	0,30
$A, \text{ моль/кг}$	2,20	2,62	2,94	3,11	3,58

2. По изотерме адсорбции азота при 77 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота $S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,03	0,05	0,11	0,14	0,20
$A, \text{ моль/кг}$	2,16	2,39	2,86	3,02	3,33

3. По изотерме адсорбции азота при 77 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота $S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16	0,18
$A, \text{ моль/кг}$	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12	3,23

4. По изотерме адсорбции азота при 77 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота $S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A, \text{ моль/кг}$	0,70	1,10	1,17	1,32	1,45	1,55

5. По изотерме адсорбции азота при 77 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота $S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,03	0,05	0,11	0,14	0,18	0,20
$A, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,48	0,54	0,64	0,68	0,72	0,75

6. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40
$A, \text{ моль/кг}$	0,36	0,51	0,60	0,68	0,82	0,98

7. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,06	0,12	0,20	0,30	0,40	0,50
$A, \text{ моль/кг}$	0,40	0,55	0,68	0,83	0,98	1,20

8. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,08	0,16	0,25	0,35	0,45	0,52
$A, \text{ моль/кг}$	0,46	0,61	0,76	0,89	1,09	1,26

9. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,06	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A, \text{ моль/кг}$	0,26	0,35	0,43	0,50	0,56	0,63

10. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A, \text{ моль/кг}$	0,18	0,26	0,33	0,37	0,42	0,46

11. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,86	1,20	1,40	1,60	1,80	1,90

12. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$A \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	1,15	1,37	1,55	1,71	1,86	1,99

13. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$A \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{кг}$	0,89	1,09	1,27	1,45	1,60	1,78

14. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,08	0,16	0,25	0,35	0,45	0,52
$A \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{кг}$	1,03	1,37	1,70	1,99	2,44	2,82

15. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27
$A \cdot 10^2, \text{моль}/\text{кг}$	3,48	4,83	6,24	7,24	8,05

16. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44
$A \cdot 10^2, \text{моль}/\text{кг}$	3,10	5,93	7,95	9,90	12,1	15,3

17. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A \cdot 10^2, \text{моль}/\text{кг}$	3,85	5,25	6,30	7,13	7,87	8,59

18. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A, \text{моль}/\text{кг}$	0,25	0,40	0,49	0,57	0,65	0,72

19. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A, \text{моль}/\text{кг}$	0,31	0,53	0,69	0,83	0,96	1,10

20. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность активированного угля, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,004	0,012	0,047	0,119	0,247
$A, \text{ моль/кг}$	2,10	2,54	3,15	3,61	4,13

21. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность активированного угля, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,004	0,012	0,119	0,247	0,415
$A, \text{ моль/кг}$	2,87	3,54	4,13	4,44	4,75

22. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность активированного угля, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,004	0,012	0,119	0,247	0,415
$A, \text{ моль/кг}$	3,49	4,28	5,74	6,20	6,69

23. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность активированного угля, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,003	0,008	0,208	0,348	0,473
$A, \text{ моль/кг}$	2,15	2,32	2,53	2,69	2,89

24. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность активированного угля, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,003	0,008	0,208	0,348	0,473
$A, \text{ моль/кг}$	2,63	2,89	3,14	3,30	3,47

25. По изотерме адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность активированного угля, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$.

p/p_s	0,018	0,043	0,169	0,423	0,947
$A, \text{ моль/кг}$	1,57	1,76	1,99	2,11	2,18

§ 6. Расчет гиббсовской адсорбции с использованием изотермы поверхностного натяжения.

Определение молекулярных констант ПАВ

Связь между гиббсовской (Γ) адсорбцией растворенного вещества, то есть избытка растворенного вещества в поверхностном слое, и изменением поверхностного натяжения раствора устанавливает **фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса**:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right). \quad (6.1)$$

Зная зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества, можно рассчитать изотерму адсорбции ПАВ методом графического дифференцирования экспериментальной кривой $\sigma=f(C)$. Для этого в нескольких точках кривой $\sigma=f(C)$ проводят касательные и определяют тангенсы угла их наклона, которые соответствуют значениям производных $\partial\sigma/\partial C$ в этих точках (рис.6.1). Зная значения этих производных, рассчитывают величины Γ по уравнению Гиббса, строят изотерму адсорбции $\Gamma=f(C)$.

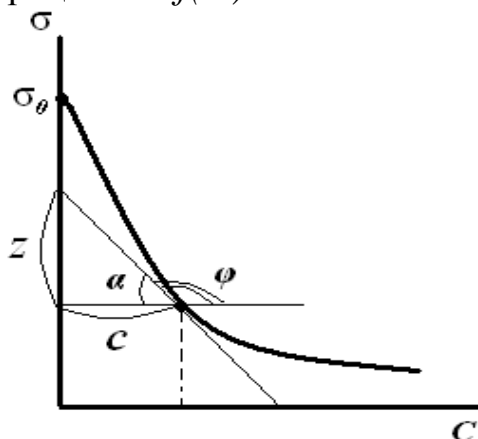


Рис.6.1. Графическое определение величины адсорбции по изотерме поверхностного натяжения.

$$\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \varphi = -\operatorname{tg} \alpha = -\frac{Z}{C}$$

Тогда:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) = -\frac{C}{RT} \cdot \operatorname{tg} \varphi = -\frac{C}{RT} \cdot \left(-\frac{Z}{C} \right) = \frac{Z}{RT} \quad (6.2)$$

Таким способом рассчитывают величины адсорбции Γ для ряда точек на кривой и по рассчитанным данным строят изотерму адсорбции в Лэнгмюра координатах $\Gamma=f(C)$.

Применение уравнения изотермы Лэнгмюра к адсорбции на границе жидкость-газ. Расчет молекулярных констант ПАВ

Уравнение Лэнгмюра позволяет определить размеры ПАВ в поверхностном слое. Для этого:

1. Уравнение Лэнгмюра приводят к линейному виду:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}C. \quad (6.3)$$

2. Строят изотерму адсорбции в линейных координатах:

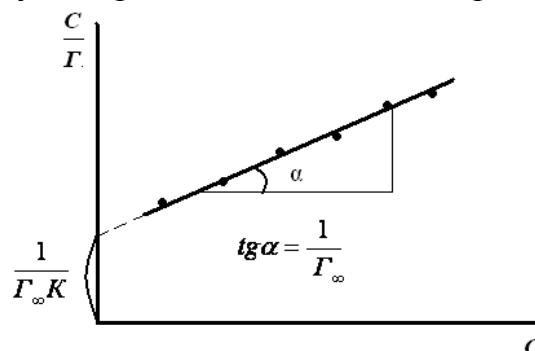


Рис.6.2. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра.

3. Определяют параметры K и Γ_{∞} .

4. Зная значение Γ_{∞} , определяют:

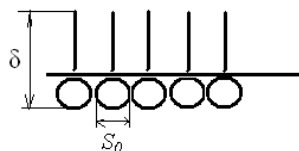
- площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S_0):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty}N_A}; \quad (6.4)$$

- длину молекулы (δ) ПАВ или толщину адсорбционного слоя:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty}M}{\rho}, \quad (6.5)$$

где: N_A – число Авогадро $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, M – молярная масса адсорбата, ρ – плотность адсорбата.



Согласно исследованиям Лэнгмюра площадь, занимаемая одной молекулой большинства одноосновных кислот, составляет $0,20 \text{ нм}^2$, спиртов - $0,25 \text{ нм}^2$. Толщина адсорбционного монослоя (δ) пропорциональна числу атомов углерода в молекуле. Величина $\delta/n_C = 0,13 \text{ нм}$ для всего гомологического ряда, где n_C – число атомов углерода.

Пример решения задачи

Пример 1.

При исследовании поверхностной активности растворов уксусной кислоты при 20°C были получены следующие данные:

C, моль/л	0,0	0,01	0,1	0,5	1,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,02	66,88	61,66	57,28

Найдите площадь, занимаемую одной молекулой кислоты и толщину адсорбционного слоя (длину молекулы).

Решение:

Найдем величину адсорбции Γ двумя способами: аналитическим и графическим.

Аналитический способ расчета величины адсорбции

1. Чтобы найти величину адсорбции аналитическим способом воспользуемся уравнением: $\Gamma = -\frac{C_{cp}}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \right)$. Рассчитаем среднее значение концентрации C_{cp} , а также значения ΔC , $\Delta\sigma$ и $\Delta\sigma/\Delta C$.

2. Полученные данные занесем в таблицу, заполнение которой продолжим после дальнейших расчетов:

C_{cp} , моль/л	ΔC , моль/л	$\Delta\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	C_{cp}/Γ , м ² /л
$\frac{0,00 + 0,01}{2} = 0,005$	0,01-0,00 = 0,01	70,02-72,75=-2,73	0,55	$\frac{0,005}{0,55 \cdot 10^{-6}} = 0,91 \cdot 10^4$
$\frac{0,10 + 0,01}{2} = 0,055$	0,1-0,01 = 0,09	66,88-70,02=-3,14	0,77	$\frac{0,055}{0,77 \cdot 10^{-6}} = 7,14 \cdot 10^4$
$\frac{0,50 + 0,10}{2} = 0,30$	0,50-0,10 = 0,40	61,66-66,88=-5,22	1,58	$\frac{0,3}{1,58 \cdot 10^{-6}} = 18,98 \cdot 10^4$
$\frac{1,00 + 0,50}{2} = 0,75$	1,00-0,50 = 0,50	57,28-61,66=-4,38	2,65	$\frac{0,75}{2,65 \cdot 10^{-6}} = 28,3 \cdot 10^4$

3. Рассчитаем величину адсорбции Γ по уравнению $\Gamma = -\frac{C_{cp}}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \right)$:

$$\Gamma_1 = -\frac{0,005 \text{ моль/л}}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} \left(\frac{-2,73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{0,01 \text{ моль/л}} \right) = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$\Gamma_2 = -\frac{0,055 \text{ моль/л}}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} \left(\frac{-3,14 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{0,09 \text{ моль/л}} \right) = 0,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$\Gamma_3 = -\frac{0,3 \text{ моль/л}}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} \left(\frac{-5,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{0,4 \text{ моль/л}} \right) = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$\Gamma_4 = -\frac{0,75 \text{ моль/л}}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} \left(\frac{-4,38 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{0,5 \text{ моль/л}} \right) = 2,65 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

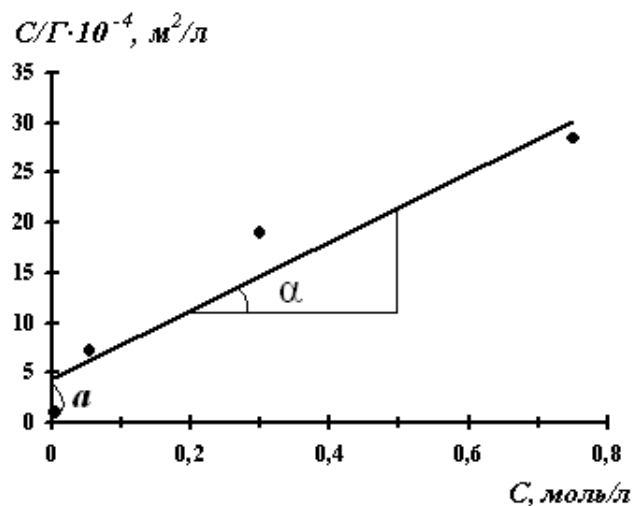
Полученные значения занесем в таблицу.

4. По полученным результатам расчетов, приведенных в таблице, строим изотерму адсорбции Лэнгмюра в координатах $\Gamma=f(C)$.

5. Рассчитываем значения C/Γ для каждой C_{cp} и полученные значения занесем в таблицу.

6. Для нахождения величины предельной адсорбции Γ_∞ строим изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра $C/\Gamma = f(C)$.

7. Экстраполяция прямой до оси ординат дает отрезок, равный $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$, тангенс угла наклона прямой равен $tg \alpha = \frac{1}{\Gamma_\infty}$.



8. Рассчитываем константы уравнения Лэнгмюра:

$$\Gamma_\infty = \frac{1}{tg \alpha} = ctg \alpha = \frac{0,5 - 0,2}{(21,5 - 11) \cdot 10^4} = 2,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$K = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot a} = \frac{1}{2,86 \cdot 10^{-6} \cdot 4,5 \cdot 10^4} = 7,77 \text{ л/моль}$$

9. Зная величину Γ_∞ , определим S_0 и δ :

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} = \frac{1}{2,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 5,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho} = \frac{2,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 60 \text{ г/моль}}{1,05 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3} = 1,63 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

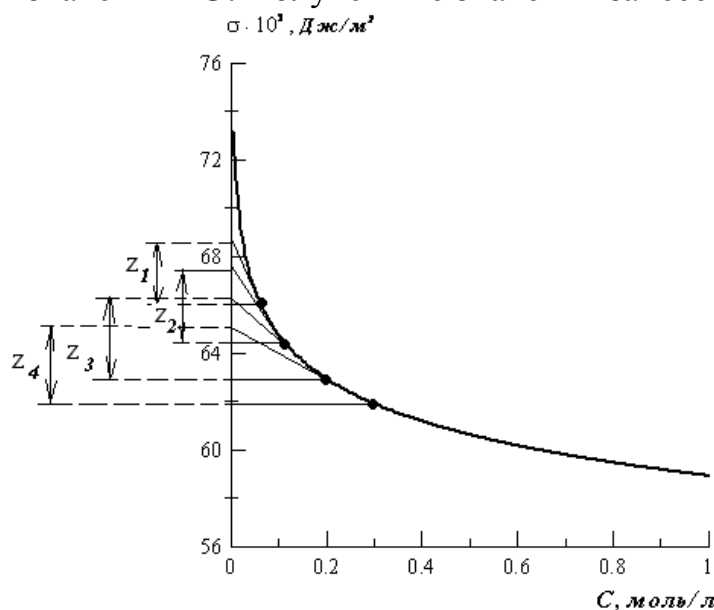
Графический способ расчета величины адсорбции

1. Чтобы найти величину адсорбции графическим способом по экспериментальным данным, строим изотерму поверхностного натяжения.

2. Проводим графическое дифференцирование изотермы. Для этого из нескольких точек кривой $\sigma=f(C)$ проводим касательные до пересечения их с осью ординат и прямые, параллельные оси абсцисс. Получим отрезок Z , отсекаемый на оси ординат проведенными линиями.

3. Полученные значения Z при различных значениях C занесем в таблицу. Заполнение таблицы продолжим после проведения дальнейших расчетов.

4. Вычислим значение величины адсорбции Γ по уравнению (6.2) при различных значениях C . Полученные значения занесем в таблицу:



C , моль/л	$Z \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	C/Γ , м ² /л
0,1	$68,8 - 66 = 2,8$	1,13	$\frac{0,1}{1,13 \cdot 10^{-6}} = 8,85 \cdot 10^4$
0,15	$67,8 - 64,5 = 3,3$	1,33	$\frac{0,15}{1,33 \cdot 10^{-6}} = 11,28 \cdot 10^4$
0,2	$66,4 - 62,9 = 3,5$	1,41	$\frac{0,2}{1,41 \cdot 10^{-6}} = 14,18 \cdot 10^4$
0,3	$65,2 - 61,6 = 3,6$	1,45	$\frac{0,3}{1,45 \cdot 10^{-6}} = 20,69 \cdot 10^4$

$$\Gamma_1 = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$\Gamma_2 = \frac{3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$\Gamma_3 = \frac{3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} / \text{ м}^2}{8,314 \text{ Дж} / (\text{ К} \cdot \text{ моль}) \cdot 298 \text{ К}} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{ м}^2$$

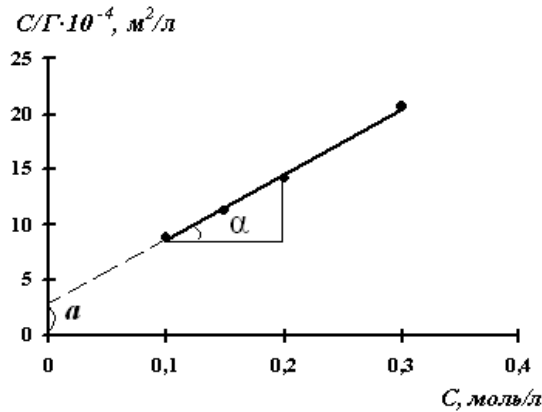
$$\Gamma_4 = \frac{3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} / \text{ м}^2}{8,314 \text{ Дж} / (\text{ К} \cdot \text{ моль}) \cdot 298 \text{ К}} = 1,45 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{ м}^2$$

5. По полученным результатам расчетов, приведенных в таблице, строим изотерму адсорбции Лэнгмюра в координатах $\Gamma=f(C)$.

6. Рассчитываем значения C/Γ для каждой C и полученные значения занесем в таблицу.

7. Для нахождения величины предельной адсорбции Γ_∞ строим изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра $C/\Gamma = f(C)$.

8. Экстраполяция прямой до оси ординат дает отрезок, равный $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$, тангенс угла наклона прямой равен $\text{tg } \alpha = \frac{1}{\Gamma_\infty}$.



9. Рассчитываем константы уравнения Лэнгмюра:

$$\Gamma_\infty = \frac{1}{\text{tg } \alpha} = \text{ctg } \alpha = \frac{(0,2 - 0,1) \text{ моль} / \text{ л}}{(14 - 9) \cdot 10^4 \text{ м}^2 / \text{ л}} = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{ м}^2$$

$$K = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot a} = \frac{1}{1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{ м}^2 \cdot 2,8 \cdot 10^4 \text{ м}^2 / \text{ л}} = 23,0 \text{ л} / \text{ моль}$$

10. Зная величину Γ_∞ , определим S_0 и δ :

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} = \frac{1}{1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{ м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,08 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$$

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho} = \frac{1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{ м}^2 \cdot 60 \text{ г} / \text{ моль}}{1,05 \cdot 10^6 \text{ г} / \text{ м}^3} = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}$$

11. Следует обратить внимание на то, что рассчитанные двумя способами значения S_0 и δ , отличаются. Это связано с неточностью графического дифференцирования и заменой $d\sigma/dC$ на $\Delta\sigma/\Delta C$.

Задачи для самостоятельного решения

На основании опытных данных, полученных при исследовании поверхностного натяжения указанного водного раствора ПАВ при 20°C, рассчитайте площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ и толщину адсорбционного монослоя двумя способами: графическим и аналитическим. Для этого:

Аналитический способ

1. Рассчитайте среднее значение концентрации C_{cp} , значения ΔC , $\Delta\sigma$ и $\Delta\sigma/\Delta C$.
2. Рассчитайте величину адсорбции Γ по уравнению $\Gamma = -\frac{C_{cp}}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \right)$.
3. Рассчитайте значения C/Γ и постройте изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра $C/\Gamma = f(C)$.
4. Определите графически значения Γ_{∞} и K .
5. Вычислите S_0 и δ .

Графический способ

1. Постройте изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$.
2. Проведите графическое дифференцирование кривой, найдите величину отрезка Z .
3. Рассчитайте величину адсорбции Γ по уравнению $\Gamma = \frac{Z}{RT}$.
4. Рассчитайте значения C/Γ и постройте изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра $C/\Gamma = f(C)$.
5. Определите графически значения Γ_{∞} и K .
6. Вычислите S_0 и δ .
7. Сделайте выводы о точности обоих методов.

Вариант 1. ПАВ - пентанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	1,00	1,58	2,51	3,98	6,31	10,00	15,8
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,20	69,90	69,40	68,60	67,20	64,80	62,40

Вариант 2. ПАВ - гексанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,100	0,631	1,260	2,51	3,98	6,31	10,00
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,00	69,40	67,90	64,40	60,50	55,40	50,20

Вариант 3. ПАВ - гептанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,04	0,100	0,200	0,316	0,500	0,794	1,000
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	71,40	70,90	70,00	69,20	68,20	67,20	66,80

Вариант 4. ПАВ - октанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,040	0,100	0,158	0,251	0,398	0,631	1,000
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,60	69,00	67,80	66,00	64,20	62,40	60,60

Вариант 5. ПАВ - нонанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,010	0,016	0,025	0,040	0,050	0,080	0,100
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	71,40	70,40	68,40	66,00	64,70	62,30	61,10

Вариант 6. ПАВ – гептановая кислота

$C \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,0	1,0	1,6	2,5	4,0	5,0	6,3	10,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	72,40	69,70	67,00	63,60	61,80	60,10	56,70

Вариант 7. ПАВ – нонановая кислота

$C \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,0	0,40	0,8	1,26	1,58	2,51	4,00	6,31
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	68,90	66,40	63,00	60,90	55,90	50,20	44,60

Вариант 8. ПАВ – масляная кислота при 293 К

C , моль/дм ³	0,0	0,01	0,02	0,05	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,53	70,42	68,12	63,53	58,60	50,30

Вариант 9. ПАВ – масляная кислота при 283 К

C , моль/дм ³	0,0	0,021	0,050	0,104	0,246	0,489
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	74,22	69,51	64,30	59,85	51,09	44,00

Вариант 10. ПАВ – валериановая кислота при 293 К

C , моль/дм ³	0,0	0,010	0,021	0,042	0,068	0,205
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,53	65,45	59,78	53,20	49,31	35,20

Вариант 11. ПАВ – пропионовая кислота при 293 К

C , моль/дм ³	0,0	0,10	0,24	0,55	0,95	2,00
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,53	65,60	60,00	52,00	45,66	38,75

Вариант 12. ПАВ – капроновая кислота при 283 К

C , моль/дм ³	0,0	0,005	0,010	0,020	0,030	0,050
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	74,22	65,80	60,05	53,00	48,10	38,20

Вариант 13. ПАВ – пентанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	1,00	3,98	6,31	10,0	12,6	15,8
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,20	68,60	67,20	64,80	63,60	62,40

Вариант 14. ПАВ – гексанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,39	1,26	2,51	3,98	6,31	10,00
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,00	67,90	64,40	60,50	55,40	50,20

Вариант 15. ПАВ – гептанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,10	0,32	0,50	0,80	1,00	
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,90	69,20	68,20	67,20	66,80	

Вариант 16. ПАВ – октанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,10	0,16	0,25	0,40	0,63	1,00
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	69,00	67,80	66,00	64,20	62,40	60,60

Вариант 17. ПАВ – нонанол

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,025	0,050	0,063	0,080	0,10	
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	68,40	64,70	63,50	62,30	61,10	

Вариант 18. ПАВ – себациновая кислота

C , моль/дм ³	0,0	0,1	0,30	0,40	0,74	1,24	2,23
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	68,37	63,84	62,33	59,44	57,06	52,90

Вариант 19. ПАВ – гептановая кислота

$C \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,0	1,6	2,5	3,2	5,0	8,0	10,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	69,70	67,00	65,30	61,80	58,40	56,70

Вариант 20. ПАВ – нонановая кислота

$C \cdot 10^4$, моль/дм ³	0,0	0,25	0,63	1,00	1,26	2,00	4,00
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	69,40	67,60	64,80	63,00	58,50	50,20

Вариант 21. ПАВ – себациновая кислота

C , моль/дм ³	0,0	0,25	0,40	0,50	1,00	1,48	2,00
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	64,93	62,33	61,91	58,14	56,19	54,11

§ 7. Адсорбция на границе раствор – газ

Связь между гиббсовской адсорбцией (Γ) растворенного вещества, то есть избытком растворенного вещества в поверхностном слое, и изменением поверхностного натяжения раствора устанавливает **фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса**:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right). \quad (7.1)$$

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что концентрирование вещества в поверхностном слое или переход его в объемную фазу определяется знаком производной $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$.

Предельное значение этой производной при $C \rightarrow 0$, взятой со знаком «минус», называется **поверхностной активностью g** :

$$g = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{C \rightarrow 0}. \quad (7.2)$$

Поверхностная активность связана с величиной гиббсовской адсорбции уравнением:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} g. \quad (7.3)$$

Вещества, способные снижать поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Молекулы ПАВ имеют дифильное строение, то есть состоят из гидрофильной (полярная группа) и гидрофобной (углеводородная цепь, радикал) группировок. По отношению к воде ПАВ являются органические кислоты, спирты, белки, мыла и др.

При средних и больших концентрациях ПАВ зависимость уменьшения поверхностного натяжения с увеличением концентрации ПАВ описывается эмпирическим **уравнением Шишковского**:

$$\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC), \quad (7.4)$$

где: σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя; σ – поверхностное натяжение раствора; B – константа для всего гомологического ряда ПАВ, A – константа для конкретного ПАВ.

Уравнение Шишковского в дифференциальной форме имеет вид:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{BA}{1+AC}. \quad (7.5)$$

Уравнение, связывающее величину гиббсовской адсорбции (Γ) с константами уравнения Шишковского, имеет вид:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1+AC} \quad (7.6)$$

С другой стороны величина адсорбция ПАВ в поверхностном слое связана с концентрацией уравнением Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC}{1+KC}, \quad (7.7)$$

где: Γ_{∞} – предельная адсорбция, C – концентрация адсорбата, K – константа адсорбционного равновесия уравнения Лэнгмюра.

Отсюда константы уравнения Шишковского A и B приобретают определенный физический смысл: $B = \Gamma_{\infty}RT$, $A = K$

Определение молекулярных характеристик ПАВ

Зная величину предельной адсорбции Γ_{∞} , можно определить:

- площадь (S_0), занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty}N_A}; \quad (7.8)$$

- длину молекулы ПАВ (δ) или толщину адсорбционного моно-слоя:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty}M}{\rho}, \quad (7.9)$$

где: N_A – число Авогадро $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, M – молярная масса адсорбата, ρ – плотность адсорбата.

Примеры решения задач

Пример 1.

При 293 К зависимость поверхностного натяжения от концентрации водного раствора пропилового спирта выражается уравнением Шишковского: $\sigma = \sigma_0 - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6C)$. Определите адсорбцию пропилового спирта на поверхности раздела водный раствор – воздух при концентрации 0,25 моль/л.

Решение:

Из приведенного уравнения Шишковского следует, что:

$$A = 6,6, \quad B = 14,4 \cdot 10^{-3}.$$

Подставим константы уравнения Шишковского в уравнение (7.6):

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1+AC} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 293 \text{ К}} \cdot \frac{6,6 \text{ л/моль} \cdot 0,25 \text{ моль/л}}{1+6,6 \cdot 0,25} = \\ &= 3,57 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2 \end{aligned}$$

Пример 2.

При адсорбционном насыщении при 293 К площадь, занимаемая молекулой изобутилового спирта равна $2,97 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. Вычислите величину предельной адсорбции и постоянную B уравнения Шишковского.

Решение:

1. Вычислим величину предельной адсорбции по уравнению (7.8):

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{S_0 N_A} = \frac{1}{2,97 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

2. Вычислим величину константы B уравнения Шишковского:

$$\begin{aligned} B &= \Gamma_{\infty} RT = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 293 \text{ К} = \\ &= 0,0136 \text{ Дж/м}^2 \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите адсорбцию масляной кислоты на поверхности водного раствора с воздухом при 293 К и концентрации 0,5 моль/л, если зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского: $\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5 \cdot C)$.

2. Вычислите постоянную B уравнения Шишковского и величину предельной адсорбции на границе раздела фаз раствора масляной кислоты – воздух при 17°C, если площадь, занимаемая одной молекулой кислоты на поверхности раздела равна $20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

3. Вычислите поверхностную активность валериановой кислоты на границе ее водного раствора с воздухом при 353 К и концентрации 0,01 моль/л по константам уравнения Шишковского: $B = 17,7 \cdot 10^{-3}$, $A = 19,72$.

4. Определите величину адсорбции пропилового спирта на границе раздела водный раствор - воздух при 293 К и концентрации 0,1 моль/л, если зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского: $\sigma = \sigma_0 - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6C)$.

5. По уравнению Гиббса вычислите величину адсорбции паратолуидина на границе раздела водный раствор – воздух при 293 К по следующим данным: $C=0,08$ моль/л, $\Delta\sigma/\Delta C = - 0,180$.

6. Вычислите постоянную B уравнения Шишковского при 293 К и площадь, занимаемую одной молекулой анилина в насыщенном адсорбционном слое на поверхности его водного раствора, если величина предельной адсорбции составляет $\Gamma_{\infty} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

7. Вычислите по уравнению Лэнгмюра величину адсорбции изоамилового спирта при концентрации 0,2 моль/л на границе раздела водный раствор–воздух при 292 К по значениям констант: $A=42$, $\Gamma_{\infty}=8,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

8. По уравнению Лэнгмюра вычислите величину адсорбции пропионовой кислоты на границе раздела водный раствор – воздух при 20°C, если константы уравнения Шишковского составляют: $A = 7,16$, $B = 12,8 \cdot 10^{-3}$. Концентрация кислоты равна 0,6 моль/л.

9. По уравнению Лэнгмюра вычислите величину предельной адсорбции и площадь, занимаемую одной молекулой пропилового спирта на границе раздела водный раствор – воздух при 293 К, если постоянная уравнения Шишковского $B = 14,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

10. Вычислите длину молекулы церотиновой кислоты, адсорбированной из бензольного раствора на поверхность. Площадь поперечного сечения молекулы составляет $S_0 = 2,5 \cdot 10^{-19}$ м², молярная масса кислоты равна 410,43 г/моль. Плотность кислоты составляет $0,863 \cdot 10^3$ кг/м³.

11. По уравнению Гиббса вычислите величину адсорбции паратулидина на границе раздела водный раствор – воздух при 293 К по следующим данным: $C = 0,005$ моль/л, $\Delta\sigma/\Delta C = -0,325$.

12. Найдите адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 290 К и концентрации 0,5 моль/л по следующим значениям констант уравнения Шишковского: $B = 12,5 \cdot 10^{-3}$, $A = 7,73$.

13. Вычислите длину молекулы масляной кислоты, адсорбированной на поверхности раздела водный раствор – воздух, если площадь поперечного сечения молекулы составляет $2,2 \cdot 10^{-19}$ м², молярная масса кислоты равна 88,43 г/моль. Плотность кислоты равна $0,978 \cdot 10^3$ кг/м³.

14. Вычислите величину адсорбции при 17°C по уравнению Гиббса для 0,01 М раствора н-гиптиловой кислоты, если поверхностная активность, определенная Ребиндером, составляет $g = 7,6$.

15. Для водного раствора изо-масляной кислоты при 291 К найдены значения констант уравнения Шишковского: $B = 13,1 \cdot 10^{-3}$, $A = 2,2$. Вычислите величину адсорбции при концентрации равной 0,15 моль/л.

16. Вычислите постоянную B уравнения Шишковского при 290 К и площадь, занимаемую одной молекулой изо-масляной кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух, если величина предельной адсорбции $\Gamma_{\infty} = 5,42 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

17. Вычислите величину адсорбции валериановой кислоты на поверхности водный раствор - воздух при 293 К и концентрации кислоты равной 0,3 моль/л, используя значения констант уравнения Шишковского: $B = 14,72 \cdot 10^{-3}$, $A = 10,4$.

18. По уравнению Лэнгмюра вычислите величину предельной адсорбции и площадь, занимаемую одной молекулой изо-пропилового спирта на поверхности раздела водный раствор – воздух при 298 К, если постоянная уравнения Шишковского $B = 14,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

19. Определите величину адсорбции изо-пропилового спирта на поверхности водный раствор - воздух при 290 К и концентрации 0,05 моль/л, если зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского: $\sigma = \sigma_0 - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6C)$.

20 – 23. Определите, при какой концентрации валериановой кислоты в водном растворе при 353 К поверхностное натяжение раствора будет понижено до указанной ниже величины. Константы уравнения Шишковского: $B = 17,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $A = 19,72$ л/моль. Поверхностное натяжение воды при 353 К составляет $63 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

№ задачи	20	21	22	23
$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	62	60,5	58,8	55,9

24. Вычислите адсорбцию изо-масляной кислоты на поверхности водного раствора с воздухом при 290 К и концентрации 0,05 моль/л, если зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского: $\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5 \cdot C)$.

§ 8. Электрокинетические явления

К *электрокинетическим явлениям* относятся явления относительного перемещения фаз дисперсной системы в электрическом поле (электрофорез, электроосмос) и явления возникновения электрического поля при движении частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешней силы (потенциал течения, потенциал оседания).

Причиной всех электрокинетических явлений является наличие на границе раздела фаз *двойного электрического слоя (ДЭС)*.

Потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле, называется *электрокинетическим ζ (дзета) потенциалом*.

Электрокинетический потенциал отражает свойства ДЭС и определяется экспериментально из электрокинетических явлений.

Электрофорез – явление перемещения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Электрокинетический потенциал связан со скоростью электрофореза уравнением Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (8.1)$$

где: ζ - величина электрокинетического потенциала, В; η - вязкость среды, Н·с/м²; ε - диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ε_0 - электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; U – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м.

Линейную скорость движения границы золь – боковая жидкость рассчитывают как отношение смещения границы раздела за время электрофореза:

$$U = \frac{h}{t}, \quad (8.2)$$

где: h – смещение границы золь - боковая жидкость за время электрофореза, м; t – время электрофореза, с.

Напряженность электрического поля (градиент потенциала) рассчитывают как отношение приложенной разности потенциалов к расстоянию между электродами:

$$H = \frac{E}{l}, \quad (8.3)$$

где: E – приложенная разность потенциалов, В; l – расстояние между электродами, м.

Линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, отнесенная к единице напряженности электрического поля, называется *электрофоретической (электроосмотической) подвижностью* (U_0).

$$U_0 = \frac{U}{H}, \quad (8.4)$$

где: U_0 – электрофоретическая подвижность, м²/В·с; U – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м.

Уравнение, связывающее электрокинетический потенциал с электрофоретической (электроосмотической) подвижностью:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0. \quad (8.5)$$

Электроосмос – явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористой диафрагмы) под действием внешнего электрического поля.

Расчет электрокинетического потенциала при электроосмосе ведут по уравнению:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot K \cdot U}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (8.6)$$

где: ζ – величина электрокинетического потенциала, В; η – вязкость среды, Н·с/м²; ε – диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ε_0 – электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; K – удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹м⁻¹; U – объемная скорость электроосмоса, м³/с, I – сила тока, А.

Объемная скорость электроосмоса U – скорость перемещения объема раствора V , м³ в единицу времени t , с:

$$U = \frac{V}{t}. \quad (8.7)$$

Потенциал течения – явление возникновения разности потенциалов между электродами при продавливании через пористую диафрагму жидкости под действием внешней силы (давления).

Потенциал течения не зависит от площади и толщины диафрагмы, от количества протекающей жидкости, а зависит от давления, поддерживающего течение по уравнению:

$$E_T = \frac{p \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta \cdot \kappa}, \quad (8.8)$$

где: E_T – потенциал течения, В; ζ – величина электрокинетического потенциала, В; η – вязкость среды, Н·с/м²; ε – диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ε_0 – электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; κ – удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹·м⁻¹; p – давление, приводящее жидкость в движение, Н/м².

Потенциал течения связан с объемной скоростью движения жидкости при электроосмосе U соотношением:

$$E_T = \frac{p \cdot U}{I}, \quad (8.9)$$

где: E_T – потенциал течения, В; p – давление, приводящее жидкость в движение, Н/м², U – объемная скорость электроосмоса, м³/с, I – сила тока, А.

Потенциал оседания (седиментации) – явление возникновения разности потенциалов между электродами при осаждении частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешней силы (силы тяжести).

Примеры решения задач

Пример 1.

Найдите величину электрокинетического потенциала для латекса полистирола, если при электрофорезе смещение цветной границы за 60 мин составляет $h = 2,6$ см. Напряжение, приложенное в электродах $E = 115$ В. Расстояние между электродами $l = 55$ см. Диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

Решение:

Для расчета величины электрокинетического потенциала подставим уравнения (8.2) и (8.3) в уравнение (8.1):

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} = \frac{h \cdot \eta \cdot l}{t \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}$$

$$\zeta = \frac{2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 55 \cdot 10^{-2} \text{ м}}{3600 \text{ с} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м} \cdot 115 \text{ В}} = 0,048 \text{ В}$$

Пример 2.

Вычислите величину электрокинетического потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор хлорида калия, если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: сила тока $I = 4 \cdot 10^{-4}$ А, время переноса объема раствора, равного $V = 1 \cdot 10^{-8}$ м³ составляет 12,4 с. Удельная электрическая проводимость среды $K = 1,8 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

Решение:

Для расчета величины электрокинетического потенциала подставим выражение для объемной скорости электроосмоса (8.7) в уравнение (8.6):

$$\zeta = \frac{\eta \cdot K \cdot v}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I} = \frac{\eta \cdot K \cdot V}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I \cdot t}$$

$$\zeta = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot 12,4 \text{ с}} = 0,05 \text{ В}$$

Пример 3.

Под каким давлением должен продавливаться раствор хлорида калия через керамическую мембрану, чтобы потенциал течения был равен $4 \cdot 10^{-3}$ В. Электрокинетический потенциал равен 30 мВ, удельная электрическая проводимость среды $\kappa = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

Решение:

Из выражения для расчета величины потенциала течения (8.8) выразим и рассчитаем давление, приводящее жидкость в движение:

$$p = \frac{E_T \cdot \eta \cdot \kappa}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta} = \frac{0,04 \text{ В} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м} \cdot 30 \cdot 10^{-3} \text{ В}} = 2,42 \cdot 10^4 \text{ Н} / \text{м}^2$$

Пример 4.

Рассчитайте величину потенциала течения, используя следующие экспериментальные данные: при электроосмотическом движении водного раствора хлорида калия через мембрану из полистирола объемная скорость $U = 8 \cdot 10^{-10}$ м³/с, сила тока равна $4 \cdot 10^{-4}$ А, давление, при котором раствор продавливается через мембрану составляет $2 \cdot 10^4$ Н/м².

Решение:

Потенциал течения связан с объемной скоростью движения жидкости при электроосмосе U :

$$E_T = \frac{p \cdot U}{I} = \frac{2 \cdot 10^4 \text{ Н} / \text{м}^2 \cdot 8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3 / \text{с}}{4 \cdot 10^{-4} \text{ А}} = 0,04 \text{ В}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите величину электрокинетического потенциала ζ для суспензии кварца в воде, если при электрофорезе частицы перемещаются к аноду. Смещение границы за $t = 30$ мин составило 5,0 см. Напряженность электрического поля $H = 10 \cdot 10^2$ В/м. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

2. Вычислите величину электрокинетического потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор KCl , если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: сила тока $I = 4,5 \cdot 10^{-4}$ А, время переноса объема раствора, равного $V = 0,01 \cdot 10^{-6}$ м³ составляет 10,4 с, удельная электрическая проводимость среды $K = 1,6 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

3. Вычислите величину потенциала течения на границе кварцевая диафрагма – водный раствор KCl , используя следующие опытные данные: давление, при котором жидкость продавливается через диафрагму 2000 Н/м², электрокинетический потенциал $\zeta = 0,12$ В, удельная электрическая проводимость среды $K = 8 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

4. Вычислите скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури, если электрокинетический потенциал $\zeta = 0,058$ В, напряженность электрического поля $H = 10 \cdot 10^2$ В/м. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

5. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора KCl через мембрану полистирола его объемная скорость будет равна $U = 5,5 \cdot 10^{-10}$ м³/с? Удельная электрическая проводимость среды $K = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Величина дзета-потенциала $\zeta = 0,09$ В.

6. Рассчитайте величину потенциала течения, используя следующие экспериментальные данные: объемная скорость перемещения водного раствора хлорида натрия равна $U = 6 \cdot 10^{-10}$ м³/с, сила тока равна $3,6 \cdot 10^{-4}$ А, давление, при котором раствор продавливается через мембрану составляет $2,4 \cdot 10^4$ Н/м².

7. Найдите величину электрокинетического потенциала коллоидных частиц $AsCl_3$ в воде, если при электрофорезе за $t = 30$ мин граница сместилась 5,4 см. Напряженность электрического поля $H=8 \cdot 10^2$ В/м. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

8. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе мембрана из полистирола – водный раствор KCl . В процессе электроосмоса объемная скорость $U=15 \cdot 10^{-10}$ м³/с, сила тока $I= 7 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электрическая проводимость среды $K= 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

9. Вычислите величину потенциала течения, если через пленку коллодия продавливается водный раствор KCl под давлением $2 \cdot 10^4$ Н/м², электрокинетический потенциал $\zeta = 0,06$ В, удельная электрическая проводимость среды $K = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

10. Вычислите скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури, если электрокинетический потенциал $\zeta = 0,045$ В, напряженность электрического поля $H = 800$ В/м. Диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

11. Вычислите объемную скорость электроосмоса U , наблюдаемого в системе: водный раствор KCl – мембрана из полистирола, окрашенная жировым коричневым красителем. Электрокинетический потенциал $\zeta = 0,06$ В, сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электрическая проводимость среды $K = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

12. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе коллодиевая мембрана – водный раствор хлорида калия, если при продавливании этого раствора через мембрану под давлением $2,66 \cdot 10^4$ Н/м², потенциал течения оказался равным 0,088 В, удельная электрическая проводимость среды $K = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

13. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ гидрозоля сульфида мышьяка, если при электрофорезе смещение цветной границы за $t = 30$ мин составило $h = 3,4$ см. Напряженность электрического поля $H = 520$ В/м. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

14. Вычислите величину электрокинетического потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор хлорида калия, если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: $I = 2 \cdot 10^{-3}$ А, время переноса объема раствора $V = 2 \cdot 10^{-8}$ м³ составляет $t = 20$ с. Удельная электрическая проводимость среды $K = 6,2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

15. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе керамической мембраны с водным раствором хлорида калия. Раствор продавливается через мембрану под давлением $3,99 \cdot 10^4$ Н/м², потенциал течения оказался равным 0,06 В, удельная электрическая проводимость $K = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

16. Вычислите линейную скорость движения золь – боковая жидкость (U) частиц коллоидной платины, если электрокинетический потенциал $\zeta = 0,06$ В, разность потенциалов между электродами 240 В, расстояние между электродами 20 см. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

17. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе кварцевое стекло – водный раствор хлорида натрия, если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: $I = 8,3 \cdot 10^{-4}$ А, время переноса объема раствора $V = 1,5 \cdot 10^{-8}$ м³ составляет $t = 15$ с, удельная электрическая проводимость среды $K = 2,2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

18. Какое давление нужно приложить, продавливая через мембрану из углекислого бария 96% раствор этилового спирта, чтобы при этом потенциал течения оказался равен 1,98 В? Электрокинетический потенциал равен 0,054 В, удельная электрическая проводимость среды $K = 1,1 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

19. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ золя в метиловом спирте, если скорость электрофореза $U = 6,6 \cdot 10^{-6}$ м/с, градиент напряжения внешнего поля $H = 300$ В/м, диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 34$, вязкость среды $\eta = 6,12 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м².

20. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора KCl через мембрану полистирола его объемная скорость будет равна $U = 8,6 \cdot 10^{-10}$ м³/с? Удельная электрическая проводимость среды $K = 7,5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon = 81$, вязкость среды составляет $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Величина электрокинетического потенциала $\zeta = 0,062$ В.

21. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе: мембрана из карбоната бария – 96 %-ный раствор этилового спирта. Потенциал течения равен 0,7 В, приложенное давление составляет $7,9 \cdot 10^3$ Н/м², удельная электропроводность $K = 1 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

22. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ золя свинца в метиловом спирте, если скорость за 10 мин уровень раствора переместился на 1,1 мм, при расстоянии между электродами 10 см и приложенном напряжении внешнего поля 30 В. Диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 34$, вязкость среды $\eta = 6,12 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м².

23. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе мембрана из полистирола – водный раствор KCl . В процессе электроосмоса его объемная скорость $U = 25 \cdot 10^{-10}$ м³/с, сила тока равна $5 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электропроводность $K = 11,8 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

24. При исследовании золя почвенных частиц методом электрофореза было зарегистрировано перемещение на 2,5 мм за 1 час при разности потенциалов 5,8 В. Расстояние между электродами $l = 0,346$ м. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ . Диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

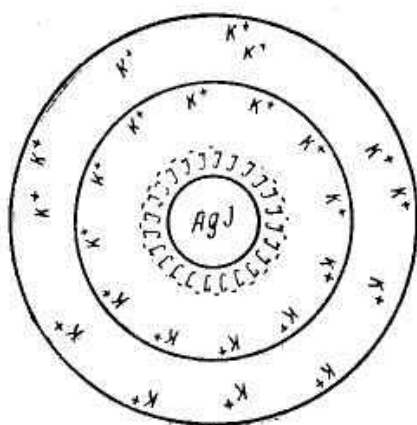
§ 9. Строение коллоидных мицелл

Мицелла – сложное структурное образование, состоящее из агрегата, потенциалопределяющих ионов и противоионов.

Внутреннюю часть мицеллы составляет **агрегат** основного вещества, состоящий из большого числа молекул (атомов) кристаллического или аморфного строения. Агрегат электронейтрален, но обладает большой адсорбционной способностью и способен адсорбировать на своей поверхности ионы из раствора – **потенциалопределяющие ионы (ПОИ)**.

При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим **правилом Фаянса-Панета-Пескова**: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»



Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**. Ядро мицеллы, обладающее большим зарядом, притягивает ионы противоположного заряда – **противоионы (ПИ)** из раствора. Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связана с ним за счет адсорбционных и электростатических сил, и образует плотную часть двойного электрического слоя (**адсорбционный слой**).

Ядро с противоионами плотной части двойного электрического слоя образуют **гранулу** или **коллоидную частицу**. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Коллоидную частицу (гранулу) окружают **противоионы диффузного слоя** – остальная часть противоионов, подвергающихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром. В целом образуется **мицелла**. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

Электролит, ионы которого образуют ДЭС, называется **электролитом - стабилизатором**, так как он стабилизирует золь, придавая ему агрегативную устойчивость.

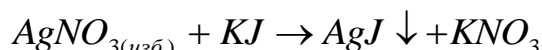
Примеры решения задач

Пример 1.

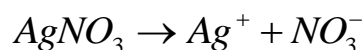
Золь иодида серебра получен методом химической конденсации при избытке нитрата серебра. К какому электроду будет двигаться частица при электрофорезе? Напишите формулу мицеллы золя.

Решение:

1. Рассмотрим образование мицеллы золя иодида серебра при избытке нитрата серебра:

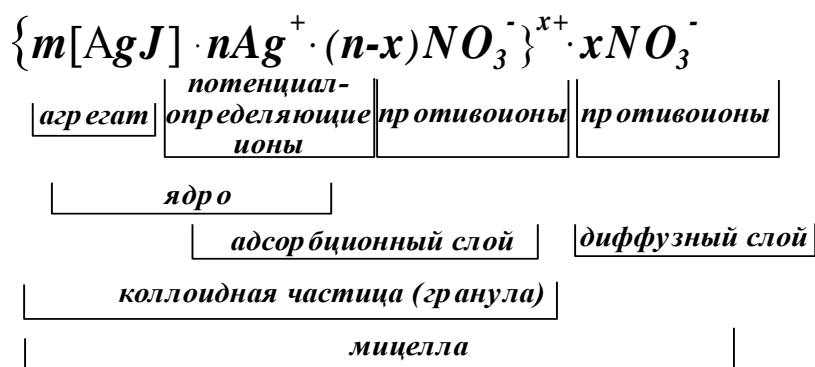


Так как нитрат серебра взят в избытке, следовательно, раствор $AgNO_3$ будет являться электролитом-стабилизатором, ионы которого образуют ДЭС:



2. В соответствии с правилом Фаянса-Панета-Пескова, ионы Ag^+ будут являться потенциалопределяющими ионами, тогда ионы NO_3^- – противоионами.

3. Формула мицеллы запишется следующим образом:



m - количество молекул или атомов, образующих агрегат;

n - число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности агрегата;

$(n - x)$ - число противоионов в плотной части двойного электрического слоя (адсорбционный слой);

x - число противоионов в диффузной части двойного электрического слоя;

x^+ - заряд коллоидной частицы (гранулы).

4. Так как коллоидная частица заряжена положительно, то при электрофорезе она будет двигаться к отрицательно заряженному электроду (катоде).

Задачи для самостоятельного решения

1. Золь сульфата бария получен сливанием равных объемов растворов нитрата бария и серной кислоты. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частица перемещается к аноду? Напишите формулу мицеллы золя $BaSO_4$.

2. Напишите формулы мицелл зольей: $Al(OH)_3$, стабилизированного $AlCl_3$; SiO_2 , стабилизированного H_2SiO_3 . К каким электродам будут двигаться коллоидные частицы каждого из указанных зольей при электрофорезе?

3. Для получения золя $AgCl$ смешали 10 мл 0,02М KCl и 100 мл 0,05 М $AgNO_3$. Напишите формулу мицеллы полученного золя. К какому электроду будет двигаться частица при электрофорезе?

4. Золь гидроксида алюминия получен сливанием равных объемов растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частица перемещается к катоду? Напишите формулу мицеллы золя $Al(OH)_3$.

5. Золь гидроксида железа получен методом гидролиза хлорида железа. Напишите формулу мицеллы, если стабилизатором золя является электролит $FeOCl$. Каков заряд коллоидной частицы?

6. Напишите формулу мицеллы гидрозольа $AgBr$, полученного при сливании разбавленного раствора $AgNO_3$ с избытком KBr . Как изменится строение мицеллы, если гидрозоль $AgBr$ получать при сливании сильно разбавленного раствора KBr с избытком $AgNO_3$?

7. Гидрозоль HgS получен пропусканием H_2S через водный раствор оксида ртути. Напишите уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы, если стабилизатором золя является H_2S . Определите знак заряда коллоидной частицы.

8. Заряд частиц гидрозольа SiO_2 возникает в результате диссоциации кремневой кислоты H_2SiO_3 , образующейся на поверхности коллоидной частицы при взаимодействии поверхностных молекул SiO_2 с водой. Напишите формулу мицеллы золя.

9. Стабилизатором гидрозольа MnO_2 является перманганат калия $KMnO_4$. Напишите формулу мицеллы золя, определите заряд коллоид-

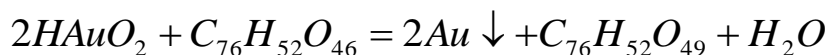
ной частицы. К какому электроду будут двигаться частицы при электрофорезе?

10. Золь сульфида мышьяка As_2S_3 получен пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 . Стабилизатором золя является сероводород. Напишите реакцию образования золя и формулу мицеллы. Определите знак заряда коллоидной частицы.

11. Золь AgI получен при добавлении 8 мл 0,05 М водного раствора KI к 10 мл 0,02 М $AgNO_3$. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Определите знак заряда коллоидной частицы.

12. Золь гидроксида железа получен при добавлении к 85 мл кипящей дистиллированной воды 15 мл 2%-ного раствора $FeCl_3$. Напишите возможные формулы мицелл золя $Fe(OH)_3$, учитывая, что при образовании золя в растворе могут присутствовать ионы: Fe^{3+} , $FeOH^+$, H^+ , Cl^- . Определите заряд коллоидной частицы.

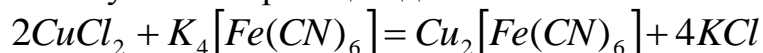
13. Золь золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции:



Каков знак заряда коллоидной частицы и формула мицеллы, если при электрофорезе частицы движутся к аноду?

14. Золь «берлинской лазури» $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ получен сливанием равных объемов растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частица перемещается к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

15. Гидрозоль железосинеродистой меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$ красно-оранжевого цвета получают по реакции двойного обмена:



Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы перемещаются к аноду? Напишите формулу мицеллы золя $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

16. Золь «берлинской лазури» получен сливанием равных объемов растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы перемещаются к катоду? Напишите формулу мицеллы золя $Fe_4[Fe(CN)_6]$.

17. Золь гидроксида алюминия получен сливанием равных объемов растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы перемещаются к аноду? Какой из электролитов взят в избытке? Напишите формулу мицеллы золя $Al(OH)_3$.

18. Золь AgJ получен при постепенном добавлении к 20,0 мл 0,01 М раствора KJ 15,0 мл 0,2%-ного раствора $AgNO_3$. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя и определите направление коллоидной частицы в электрическом поле. Плотность раствора нитрата серебра примите равной единице.

19. Какой объем 0,005 М $AgNO_3$ нужно прилить к 20,0 мл 0,015 М KJ , чтобы получить положительно заряженный золь иодида серебра? Напишите формулу мицеллы.

20. Золь бромида серебра получен сливанием 25,0 мл 0,008 М KBr и 18,0 мл 0,0096 М $AgNO_3$. Определите знак заряда коллоидной частицы и составьте формулу мицеллы золя.

21. Свежеосажденный осадок гидроксида алюминия обработали небольшим количеством соляной кислоты, недостаточным для полного растворения осадка. При этом образовался золь $Al(OH)_3$. Напишите формулу мицеллы золя, учитывая, что в электрическом поле частицы золя перемещаются к катоду.

22. Гидрозоль металлического золота может быть получен восстановлением аурата калия $KAuO_2$ формальдегидом. Стабилизатором золя служит аурат калия. Напишите формулу мицеллы и определите знак заряда коллоидной частицы. К какому электроду будет двигаться частицы при электрофорезе?

23. Золь сульфида мышьяка As_2S_3 получен пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 . Напишите уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы, если при электрофорезе частицы перемещаются к аноду.

§ 10. Коагуляция лиофобных золей электролитами. Выбор иона-коагулятора

Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования агрегатов и их последующего оседания.

Основной причиной, вызывающей коагуляцию, является действие на золь растворов электролитов.

Правила электролитной коагуляции

1. Все без исключения сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

2. **Правило знака заряда:** коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют **ионом-коагулятором**.

3. Каждый электролит по отношению к данному золю обладает порогом коагуляции.

Порог коагуляции (γ) – минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать явную коагуляцию золя:

$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W}, \quad (10.1)$$

где: γ - порог коагуляции, моль/л; V - объем электролита, вызывающего коагуляцию, мл; C - концентрация электролита, моль/л; W - объем золя, мл.

Коагулирующая способность электролита (P) – величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции:

$$P = \frac{1}{\gamma}. \quad (10.2)$$

4. **Влияние заряда (валентности) иона коагулятора на коагулирующую способность электролита (правило Шульце-Гарди).** Коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением валентности иона - коагулятора.

$$\gamma = \frac{const}{z^n}, \quad (10.3)$$

где: z - валентность (заряд) иона - коагулятора, $n = 2 \div 6$

5. Коагулирующая способность ионов коагуляторов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора:



→ возрастание коагулирующей способности →

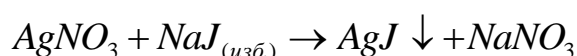
Пример решения задачи

Пример 1.

В разбавленный раствор NaJ (вещества А) медленно вводят раствор $AgNO_3$ (вещество В), в результате образуется AgJ (гидрозоль С). Напишите формулу мицеллы, укажите знак заряда коллоидной частицы. Какой из указанных электролитов-коагуляторов: NaF , $Ca(NO_3)_2$, K_2SO_4 обладает наименьшим порогом коагуляции для AgJ (гидрозоля С)?

Решение:

1. Рассмотрим образование мицеллы золя иодида серебра при избытке иодида натрия:

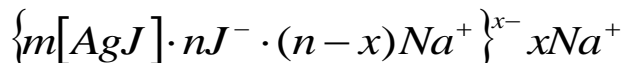


Так как иодид натрия взят в избытке, следовательно, раствор NaJ будет являться электролитом-стабилизатором, ионы которого образуют ДЭС:



По правилу Фаянса-Панета-Пескова ионы J^- будут являться потенциалоопределяющими ионами, тогда ионы Na^+ – противоионами.

2. Тогда формула мицеллы золя запишется следующим образом:



3. Так как коллоидная частица заряжена отрицательно, то по правилу Шульце – Гарди, коагуляцию образовавшегося золя будут вызывать катионы и тем быстрее, чем больше заряд катиона.

Из предложенных электролитов-коагуляторов наибольшим положительным зарядом обладает ион Ca^{2+} , следовательно электролит $Ca(NO_3)_2$ будет обладать наименьшим порогом коагуляции.

Задачи для самостоятельного решения

Согласно своему варианту:

1. Напишите уравнение реакции образования гидрозоля С из веществ А и В.

2. Напишите формулу мицеллы образовавшегося гидрозоля С при условии, что вещество А взято в избытке. Укажите знак заряда коллоидной частицы.

3. Укажите электролит-коагулятор, обладающий меньшим порогом коагуляции.

Вариант	<i>A</i> (узб.)	<i>B</i>	<i>C</i>	Электролит-коагулятор
1	NaJ	$AgNO_3$	AgJ	$NaF, Ca(NO_3)_2, K_2SO_4$
2	$MgCl_2$	$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$K_3PO_4, (CH_3COO)_2Zn, AlCl_3$
3	NH_4CNS	$AgNO_3$	$AgCNS$	$KNO_3, Na_2SO_4, Ca(NO_3)_2$
4	$CaCl_2$	H_2SO_4	$CaSO_4$	$ZnCl_2, AlCl_3, K_2SO_4$
5	$BaCl_2$	K_2SO_4	$BaSO_4$	$NH_4Cl, AlCl_3, K_3[Fe(CN)_6]$
6	$(NH_4)_2S$	$AgNO_3$	Ag_2S	$Ba(NO_3)_2, CH_3COOK, Na_2SO_4$
7	$AlCl_3$	$NaOH$	$Al(OH)_3$	$Na_2SO_4, KNO_3, CaCl_2$
8	$CrCl_3$	NH_4OH	$Cr(OH)_3$	$K_2SO_4, Al(NO_3)_3, BaCl_2$
9	Na_2SiO_3	HCl	H_2SiO_3	$K_2SO_4, (CH_3COO)_2Zn, AlCl_3$
10	$ZnCl_2$	$(NH_4)_2S$	ZnS	$(NH_4)_2SO_4, Ca(NO_3)_2, K_3[Fe(CN)_6]$
11	$MnCl_2$	$(NH_4)_2S$	MnS	$K_2SO_4, Al(NO_3)_3, CaCl_2$
12	$FeCl_3$	$NaOH$	$Fe(OH)_3$	$Na_2SO_4, KNO_3, BaCl_2$
13	K_2SO_4	$Ba(NO_3)_2$	$BaSO_4$	$NH_4Cl, AlCl_3, K_3[Fe(CN)_6]$
14	$CoCl_2$	$(NH_4)_2S$	CoS	$ZnCl_2, AlCl_3, K_2SO_4$
15	$NiCl_2$	$(NH_4)_2S$	NiS	$KNO_3, Na_2SO_4, Ca(NO_3)_2$
16	$CdCl_2$	H_2S	CdS	$(NH_4)_2SO_4, Ca(NO_3)_2, Al(NO_3)_3$
17	$AgNO_3$	KJ	AgJ	$NaF, Ca(NO_3)_2, K_2SO_4$
18	$FeCl_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$ J	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$CH_3COONa, K_2SO_4, Al(NO_3)_3$
19	$Zn(NO_3)_2$	$NaOH$	$Zn(OH)_2$	$Na_2SO_4, KCl, BaCl_2$
20	K_2CrO_4	$AgNO_3$	Ag_2CrO_4	$NH_4Cl, AlCl_3, K_3[Fe(CN)_6]$
21	$Pb(NO_3)_2$	KJ	PbJ	$(NH_4)_2SO_4, CaCl_2, Al(NO_3)_3$
22	$KMnO_4$	$Na_2S_2O_3$	MnO_2	$K_2SO_4, Al(NO_3)_3, CaCl_2$
23	$Zn(NO_3)_2$	$K_3[Fe(CN)_6]$ J	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	$CH_3COONa, K_2SO_4, BaCl_2$
24	$K_4[Fe(CN)_6]$ J	$FeCl_3$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$ZnCl_2, AlCl_3, K_2SO_4$
25	$(NH_4)_2S$	$Pb(NO_3)_2$	PbS	$K_2SO_4, (CH_3COO)_2Zn, AlCl_3$
26	$AgNO_3$	$(NH_4)_2C_2O_4$	$Ag_2C_2O_4$	$CH_3COONa, K_2SO_4, Al(NO_3)_3$
27	$Hg(NO_3)_2$	H_2S	HgS	$Na_2SO_4, KNO_3, BaCl_2$
28	$FeSO_4$	$K_3[Fe(CN)_6]$ J	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	$(NH_4)_2SO_4, CaCl_2, Al(NO_3)_3$
29	Na_3AsO_4	$AgNO_3$	Ag_3AsO_4	$NH_4Cl, AlCl_3, K_3[Fe(CN)_6]$
30	$(NH_4)_2S$	$CuSO_4$	CuS	$NaF, Al(NO_3)_3, K_2SO_4$

§ 11. Расчет порогов коагуляции

Правила электролитной коагуляции

1. Все без исключения сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

2. **Правило знака заряда:** коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют **ионом-коагулятором**.

3. Каждый электролит по отношению к данному золю обладает порогом коагуляции.

Порог коагуляции (γ) - минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W}, \quad (11.1)$$

где: γ - порог коагуляции, моль/л; V - объем электролита, вызывающего коагуляцию, мл; C - концентрация электролита, моль/л; W - объем золя, мл.

Коагулирующая способность (сила) электролита (P) - величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции:

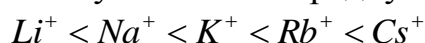
$$P = \frac{1}{\gamma}. \quad (11.2)$$

4. **Влияние заряда (валентности) иона коагулятора на коагулирующую способность электролита (правило Шульце-Гарди).** Коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением валентности иона - коагулятора.

$$\gamma = \frac{const}{z^n}, \quad (11.3)$$

где: z - валентность (заряд) иона - коагулятора, $n = 2 \div 6$

5. Коагулирующая способность ионов коагуляторов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора:



→ *возрастание* *коагулирующей* *способности* →

Пример решения задачи

Пример 1.

Чтобы вызвать коагуляцию 10,0 мл гидрозоль $Fe(OH)_3$, полученного гидролизом хлорида железа (III), прилили растворы следующих электролитов:

Электролит	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	8,0	12	1,0
$C, \text{ моль/л}$	1,0	0,01	0,01

Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы, если стабилизатором золь является электролит $FeOCl$.

Решение:

1. Рассчитаем порог коагуляции каждого электролита по (11.1):

$$\gamma_{NaNO_3} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{8,0 \text{ мл} \cdot 1,0 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,8 \text{ моль/л}$$

$$\gamma_{Na_2SO_4} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{12,0 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,012 \text{ моль/л}$$

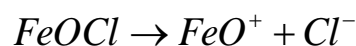
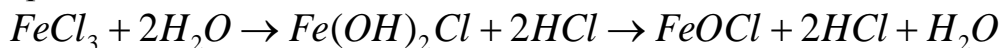
$$\gamma_{Na_3PO_4} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{1,0 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,001 \text{ моль/л}$$

2. Определим знак заряда частиц золь:

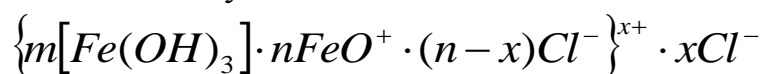
Так как катионы всех электролитов - коагуляторов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, что не соответствует правилу Шульце - Гарди, следовательно, коагуляцию золь вызывают не катионы, а анионы электролитов. В данном случае получается: чем выше заряд аниона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце – Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы положительный.

3. Запишем формулу мицеллы золь гидроксида железа, стабилизированного $FeOCl$.

При гидролизе хлорида железа (III) возможно протекание следующих реакций:



Формула мицеллы будет иметь вид:



Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте концентрации электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя сульфида мышьяка As_2S_3 , если при приливании нижеуказанных объемов растворов электролитов (V), их порог коагуляции γ следующий:

Электролит	KNO_3	$Mg(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$
$V, \text{ мл}$	12,5	0,9	0,8
$\gamma, \text{ моль/л}$	5,0	0,09	0,008

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя сульфида мышьяка As_2S_3 , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 .

2. Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного сливанием растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия, если для коагуляции 10,0 мл золя был израсходован следующий объем электролитов, указанной концентрации:

Электролит	KNO_3	Na_2CrO_4	$K_3[Fe(CN)_6]$
$V, \text{ мл}$	10,0	1,0	0,8
$C, \text{ моль/л}$	2,5	0,5	0,05

3. Чтобы вызвать коагуляцию 10,0 мл гидрозоля $Fe(OH)_3$, полученного гидролизом хлорида железа (III), прилили растворы следующих электролитов:

Электролит	KCl	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	8,0	1,0	0,6
$C, \text{ моль/л}$	3,0	0,4	0,05

Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы.

4. Определите, какой объем водных растворов электролитов был прилит к 10,0 мл гидрозоля сульфида мышьяка, если порог коагуляции электролитов, указанной концентрации оказался равным:

Электролит	$NaCl$	$BaCl_2$	$AlCl_3$
$C, \text{ моль/л}$	5,0	0,4	0,01
$\gamma, \text{ моль/л}$	5,2	0,08	0,007

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя As_2S_3 , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 .

5. Во сколько раз уменьшится порог коагуляции золя сульфида мышьяка As_2S_3 , если для коагуляции 10,0 мл золя вместо $NaCl$ использовать $MgCl_2$ или $AlCl_3$? Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице.

Электролит	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$
C , моль/л	5,0	0,1	0,01
V , мл	3,0	2,2	2,0

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя As_2S_3 , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 .

6. Как изменится величина порога коагуляции золя иодида серебра AgI , если для коагуляции 10,0 мл золя вместо KNO_3 использовать $Ca(NO_3)_2$ или $Al(NO_3)_3$. Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице:

Электролит	KNO_3	$Ca(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$
C , моль/л	5,0	0,1	0,001
V , мл	2,0	1,4	13,0

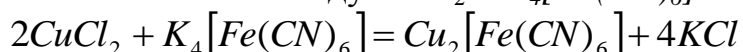
Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя AgI , полученного при сливании иодида калия с нитратом серебра.

7. Для коагуляции 10,0 мл гидрозоль $Zn(OH)_2$ потребовались следующие объемы 0,01 М растворов электролитов:

Электролит	$NaCl$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
V , мл	3600	50	5

Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя, полученного при сливании хлорида цинка с гидроксидом натрия.

8. Гидрозоль железосинеродистой меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$ получают по реакции двойного обмена между $CuCl_2$ и $K_4[Fe(CN)_6]$:



Каковы концентрации электролитов, если 10,0 мл золя коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	KNO_3	$Ca(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$
$V, \text{ мл}$	25,0	11,0	10,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	7,5	0,11	0,01

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя.

9. Коагуляция золя сульфата бария была вызвана приливанием к 10,0 мл золя растворов следующих электролитов:

Электролит	$NaCl$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$C, \text{ моль/л}$	5,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	3,6	3,0	2,5

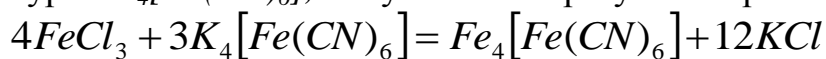
Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя $BaSO_4$, полученного при сливании хлорида бария с сульфатом натрия.

10. Определите объем раствора электролита, который потребуется для коагуляции 10,0 мл гидрозоль сульфида кадмия CdS , если порог коагуляции и концентрация растворов электролитов следующие:

Электролит	KNO_3	$K_2Cr_2O_7$	$K_3[Fe(CN)_6]$
$C, \text{ моль/л}$	3,0	0,5	0,05
$\gamma, \text{ моль/л}$	3,0	0,05	0,004

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя сульфида кадмия CdS , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор хлорида кадмия $CdCl_2$.

11. Каковы концентрации электролитов, если 10,0 мл золя «берлинской лазури» $K_4[Fe(CN)_6]$, полученного в результате реакции:



коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	KCl	$MgCl_2$	$Al(NO_3)_3$
$V, \text{ мл}$	20,0	8,0	3,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	10,0	0,16	0,015

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите предполагаемую формулу мицеллы.

12. Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если для коагуляции 10,0 мл золя гидроксида алюминия, полученного сливанием растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия, был израсходован следующий объем электролитов указанной концентрации:

Электролит	KNO_3	Na_2CrO_4	$K_3[Fe(CN)_6]$
$V, \text{ мл}$	15,0	2,0	2,0
$C, \text{ моль/л}$	1,0	0,1	0,01

13. Во сколько раз уменьшится порог коагуляции золя сульфида мышьяка As_2S_3 , если для коагуляции 10,0 мл золя вместо $NaCl$ использовать $MgCl_2$ и $AlCl_3$? Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице:

Электролит	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$
$C, \text{ моль/л}$	1,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	7,0	1,0	1,0

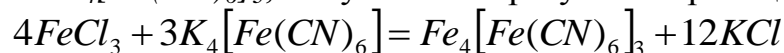
Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя As_2S_3 , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 .

14. Как изменится величина порога коагуляции золя иодида серебра AgI , если для коагуляции 10,0 мл золя вместо $NaNO_3$ использовать Na_2SO_4 и Na_3PO_4 . Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице:

Электролит	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$C, \text{ моль/л}$	4,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	9,0	6,0	5,0

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя AgI , полученного при сливании KI с $AgNO_3$.

15. Каковы концентрации электролитов, если 10,0 мл золя «берлинской лазури» $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, полученной в результате реакции:

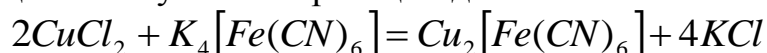


коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	25,0	11,0	10,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	15,0	0,22	0,02

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

16. Гидрозо́ль железосинеродистой меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$ красно-оранжевого цвета получают по реакции двойного обмена:



Каковы концентрации электролитов, вызывающих коагуляцию золя, если 10,0 мл золя коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	25,0	11,0	10,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	7,5	0,11	0,01

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

17. Гидрозо́ль MnO_2 получают восстановлением перманганата калия по реакции:

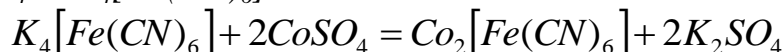


Каковы концентрации электролитов, если 10,0 мл полученного золя коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	KCl	$MgCl_2$	$Al(NO_3)_3$
$V, \text{ мл}$	10,0	4,5	4,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	3,0	0,045	0,004

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

18. Гидрозо́ль $Co_2[Fe(CN)_6]$ получают по реакции двойного обмена между $CoSO_4$ и $K_4[Fe(CN)_6]$:



Как изменится величина порога коагуляции золя, если для коагуляции 10,0 мл золя вместо KCl использовать $MgCl_2$ или $Al(NO_3)_3$. Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице:

Электролит	KCl	$MgCl_2$	$Al(NO_3)_3$
$C, \text{ моль/л}$	4,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	9,0	6,0	5,0

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя.

19. Золь гидроксида кадмия получен путем сливания растворов $CdCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции электролитов следующие:

Электролит	Na_2SO_4	$Mg(NO_3)_2$	Na_3PO_4	$NaCl$
γ , моль/л	0,011	0,70	0,001	0,70

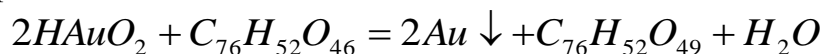
Рассчитайте объемы 0,01 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

20. Золь иодида серебра получен сливанием растворов KI и $AgNO_3$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

Электролит	KCl	KNO_3	$Ba(NO_3)_2$	$La(NO_3)_3$
γ , моль/л	5,2	5,1	0,08	0,007

Рассчитайте объемы 0,01 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

21. Золь золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции:



Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

Электролит	KNO_3	$BaCl_2$	$La(NO_3)_3$
γ , моль/л	3,0	0,05	0,004

Рассчитайте объемы 0,001 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

22. Золь гидроксида цинка получен путем сливания растворов $ZnCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

Электролит	Na_2SO_4	$Mg(NO_3)_2$	Na_3PO_4	$NaCl$
γ , моль/л	0,05	3,0	0,004	3,0

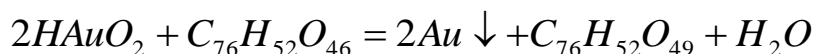
Рассчитайте объемы 0,01 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

23. Золь иодида серебра получен путем сливания равных объемов 0,008 М раствора иодида калия и 0,01 М раствора нитрата серебра. Ка-

кой из электролитов $MgSO_4$ или $K_3[Fe(CN)_6]$ будет иметь больший порог коагуляции для данного золя и почему? Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

24. Напишите формулу мицеллы золя золота, стабилизированного $KAuO_2$. Какой из электролитов $NaCl$, $BaCl_2$ или $AlCl_3$ будет иметь меньший порог коагуляции для данного золя и почему? Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

25. Золь золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции:



Каков знак заряда коллоидной частицы и формула мицеллы, если порог коагуляции электролитов равен:

Электролит	KNO_3	$BaCl_2$	Na_2SO_4	$Al(NO_3)_3$
γ , моль/л	2,2	0,04	2,2	0,003

Рассчитайте объемы 0,001 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

§ 12. Кинетика коагуляции

В качестве меры агрегативной устойчивости дисперсной системы можно рассматривать скорость ее коагуляции.

Скорость коагуляции – изменение частичной концентрации дисперсных частиц в единице объема в единицу времени.

Различают: **быструю коагуляцию**, при которой каждое столкновение частиц приводит к их слипанию (все соударения эффективны); и **медленную коагуляцию**, когда не все столкновения частиц являются эффективными.

Теория кинетики **быстрой коагуляции** однородных сферических частиц была разработана польским ученым **М. Смолуховским** в 1916 г.

Смолуховский предположил, что в начальной стадии процесс коагуляции протекает как бимолекулярная реакция и описывается уравнением реакции второго порядка:

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot n^2. \quad (12.1)$$

После интегрирования уравнения (12.1) получаем выражения для расчета константы скорости процесса коагуляции (k), числа частиц (n) и времени половинной коагуляции (θ) в любой момент времени (t):

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right), \quad (12.2)$$

$$n = \frac{n_0}{1 + k \cdot n_0 \cdot t}, \quad (12.3)$$

$$\theta = \frac{1}{k \cdot n_0}, \quad (12.4)$$

где: n_0 – общее число частиц в единице объема золя до коагуляции, n – число частиц к моменту времени t , k – константа скорости процесса коагуляции, θ – времени половинной коагуляции – время, в течение которого начальная концентрация частиц уменьшится в два раза $n = n_0/2$.

Константа скорости быстрой коагуляции k является постоянной для данной дисперсной системы и вычисляется по уравнению:

$$k = \frac{4}{3} \cdot \frac{R \cdot T}{\eta \cdot N_A}, \quad (12.5)$$

где: η – вязкость дисперсионной среды, r – радиус коагулирующих частиц; N_A – число Авогадро.

Если величина k , вычисленная из экспериментальных данных, не совпадает с величиной, полученной по уравнению (12.5) ($k_{эксп} < k_{теор}$), то в системе протекает не быстрая, а медленная коагуляция.

Смолуховский предложил формулы, позволяющие определить, сколько частиц того или иного порядка (первичных, вторичных и т.д.) имеется в золе в момент времени t :

Для общего числа частиц:
$$n = n_0 \cdot \frac{1}{1+t/\theta} \quad (12.6)$$

Для первичных частиц:
$$n_1 = n_0 \cdot \frac{1}{(1+t/\theta)^2} \quad (12.7)$$

Для вторичных частиц:
$$n_2 = n_0 \cdot \frac{t/\theta}{(1+t/\theta)^3} \quad (12.8)$$

Для частиц m – ого порядка:
$$n_m = n_0 \cdot \frac{(t/\theta)^{m-1}}{(1+t/\theta)^{m+1}} \quad (12.9)$$

Графическая зависимость изменения числа частиц от времени коагуляции изображена на рис.12.1.

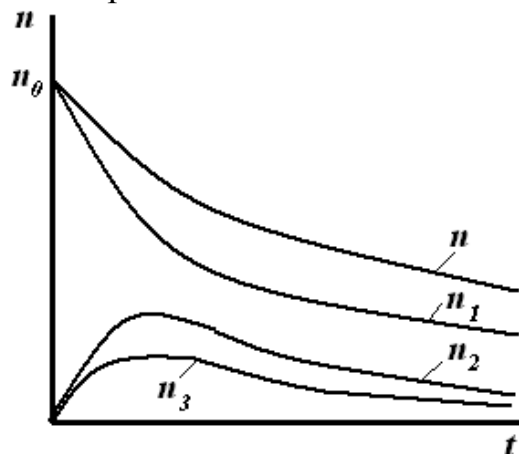


Рис.12.1. Изменение числа частиц во времени при быстрой коагуляции.

Из рисунка видно, что функции распределения общего числа частиц n и частиц первого порядка n_1 – монотонно убывающие, причем число первичных частиц n_1 уменьшается быстрее, чем общее число частиц n , т.к. начинают появляться двойные, тройные и т.д. частицы. Для частиц высших порядков кривые проходят через максимум, высота которого уменьшается по мере увеличения размера частиц.

Согласно теории Смолуховского, время половинной коагуляции не зависит от времени коагуляции. Чтобы проверить применимость теории по экспериментальным данным вычисляют θ для нескольких значений t :

$$\theta = \frac{t}{n_0/n - 1} \quad (12.10)$$

Если величина θ остается постоянной при различных значениях времени коагуляции, то в системе протекает быстрая коагуляция, для которой применима теория Смолуховского.

Примеры решения задач

Пример 1.

Во сколько раз уменьшится начальное число частиц n_0 дыма мартеновских печей через 1, 10 и 100 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $1 \cdot 10^{-3}$ кг, плотность частиц $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³. Константа скорости коагуляции $k = 3 \cdot 10^{-16}$ м³/с.

Решение:

1. Найдем объем дисперсной фазы:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 4,54 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$$

2. Вычислим объем одной частицы, предполагая, что частицы имеют форму шара:

$$V_0 = 4/3\pi \cdot r^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-8})^3 = 3,35 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$$

3. Вычислим начальное число частиц в 1 м^3 до коагуляции:

$$n_0 = \frac{V}{V_0} = \frac{4,54 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3}{3,35 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3} = 1,36 \cdot 10^{16} \text{ частиц}$$

4. Из уравнения (12.3) следует, что общее число частиц n к моменту времени t равно:

$$n = \frac{n_0}{1 + k \cdot n_0 \cdot t}$$

Отсюда, начальное число частиц n_0 к моменту времени t_i уменьшиться в n_i раз:

$$n_i = \frac{n_0}{n} = 1 + k \cdot t \cdot n_0$$

$$n_{1c} = 1 + k \cdot t_1 \cdot n_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 / \text{с} \cdot 1 \text{ с} \cdot 1,36 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3} = 5,08 \approx 5$$

$$n_{10c} = 1 + k \cdot t_2 \cdot n_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 / \text{с} \cdot 10 \text{ с} \cdot 1,36 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3} = 41,8 \approx 42$$

$$n_{100c} = 1 + k \cdot t_3 \cdot n_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 / \text{с} \cdot 100 \text{ с} \cdot 1,36 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3} = 409$$

Начальное число частиц дыма мартеновских печей через 1 с уменьшится в 5 раз, через 10 с – в 42 раза, через 100 с – в 409 раз.

Пример 2.

Начальное число частиц золя n_0 составляет $5 \cdot 10^8$ частиц. Время половинной коагуляции $\theta = 335$ с. Рассчитайте общее число частиц n через: 100; 200; 250; 350 и 400 с после начала коагуляции. Постройте график изменения общего числа частиц от времени коагуляции в координатах $n=f(t)$.

Решение:

Рассчитываем общее число частиц по уравнению (12.6):

$$n = n_0 \cdot \frac{1}{1+t/\theta} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t}$$

$$n_{100c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335 \text{ с}}{335 \text{ с} + 100 \text{ с}} = 3,85 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

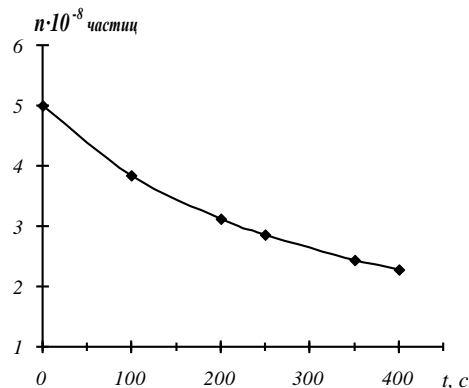
$$n_{200c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335 \text{ с}}{335 \text{ с} + 200 \text{ с}} = 3,13 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

$$n_{250c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335 \text{ с}}{335 \text{ с} + 250 \text{ с}} = 2,86 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

$$n_{350c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335 \text{ с}}{335 \text{ с} + 350 \text{ с}} = 2,44 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

$$n_{400c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335 \text{ с}}{335 \text{ с} + 400 \text{ с}} = 2,28 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

Строим график зависимости общего числа частиц от времени коагуляции в координатах $n=f(t)$.



Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте общее число частиц n золя золота при его коагуляции в интервалах времени: 2, 10, 20, 30 и 60 с. Начальное число частиц в 1 м^3 составляет $n_0 = 1,93 \cdot 10^{14}$ частиц. Время половинной коагуляции равно 290 с. Постройте кривую изменения общего числа частиц в координатах $n=f(t)$.

2. Пользуясь экспериментальными данными, рассчитайте среднее значение константы скорости быстрой коагуляции Смолуховского k для золя серы, коагулируемого раствором хлорида аммония:

Время коагуляции t , с	0	1	2	4	10
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-17}$	16,00	1,78	0,99	0,50	0,20

Полученное значение сравните с величиной константы, вычисленной по уравнению (12.5). Вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$. Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к коагуляции золя.

3. Рассчитайте число первичных частиц n_1 золя золота при его коагуляции в интервалах времени: 5, 10, 20, 30 и 60 с. Начальное число частиц в 1 м^3 составляет $n_0 = 1,93 \cdot 10^{14}$ частиц. Время половинной коагуляции равно 280 с. Постройте кривую изменения числа первичных частиц в координатах $n=f(t)$.

4. При исследовании кинетики коагуляции золя золота раствором хлорида натрия получены следующие экспериментальные данные:

Время коагуляции t , с	0	120	240	420	600	900
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	2,69	2,25	2,02	1,69	1,47	1,36

Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, $T = 293 \text{ К}$.

Рассчитайте среднее значение константы скорости коагуляции по теории Смолуховского k . Полученное значение сравните с величиной константы, вычисленной по уравнению (12.5). Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к коагуляции золя.

5. Рассчитайте среднее значение времени половинной коагуляции θ для высокодисперсной суспензии каолина по следующим данным:

Время коагуляции t , с	0	105	180	225	335	420
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	5,00	3,90	3,18	2,92	2,52	2,00

Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к процессу коагуляции каолина.

6. Во сколько раз уменьшится начальное число частиц n_0 дыма оксида цинка равное $2 \cdot 10^{16}$ частиц в 1 м^3 через 5 и 60 с после начала коагуляции? Константа скорости коагуляции $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

7. Рассчитайте изменение числа вторичных частиц с течением времени для золя золота при его коагуляции в следующих интервалах времени: 60, 120, 240, 480 и 600 с. Начальное число частиц в 1 м^3 составляет $n_0 = 2,5 \cdot 10^{14}$ частиц. Время половинной коагуляции составляет 290 с. Постройте кривую изменения числа вторичных частиц золя золота в координатах $n=f(t)$.

8. Рассчитайте среднее значение времени половинной коагуляции θ для золя золота по следующим экспериментальным данным:

Время коагуляции t , с	0	30	60	120	240	480
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	20,20	14,70	10,80	8,25	4,89	3,03

Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к процессу коагуляции золя золота.

9. Рассчитайте общее число частиц n при коагуляции тумана минерального масла для следующих интервалов времени: 60, 120, 240, 480 и 600 с. Средний радиус частиц равен $r = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $25 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, плотность частиц $\rho = 0,97 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Время половинной коагуляции равно 240 с. Постройте кривую изменения общего числа частиц в координатах $n=f(t)$.

10. Пользуясь экспериментальными данными, вычислите значения времени половинной коагуляции θ золя золота при действии на него раствора хлорида натрия:

Время коагуляции t , с	0	60	120	180	300	420	600
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	20,22	11,00	7,92	6,30	4,82	3,73	2,86

Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к процессу коагуляции золя золота.

11. Экспериментально получены следующие данные коагуляции гидрозоля золота раствором хлорида натрия:

Время коагуляции t , с	0	60	120	420	900
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	5,22	4,35	3,63	2,31	1,48

Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, $T = 293 \text{ К}$.

Рассчитайте среднее значение константы скорости коагуляции по теории Смолуховского k . Полученное значение сравните с величиной константы, вычисленной по уравнению (12.5). Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к коагуляции гидрозоля золота.

12. Покажите применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлорида калия, определив значения времени половинной коагуляции θ по следующим данным:

Время коагуляции t , с	0	65	288	595	908	1190
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-15}$	3,22	2,52	1,33	0,98	0,67	0,53

13. Определите изменение общего числа частиц n газовой сажи под действием ультразвука в следующих интервалах времени: 1, 10, 100 с. До коагуляции в 1 м^3 воздуха содержалось $n_0 = 5 \cdot 10^{15}$ частиц. Константа скорости коагуляции по теории Смолуховского равна $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 / \text{с}$.

14. По нижеприведенным экспериментальным данным определите среднее значение времени половинной коагуляции θ и рассчитайте число первичных частиц n_1 для каждого интервала времени после начала коагуляции:

Время коагуляции t , с	0	30	60	120	240	480
Общее число частиц в 1 см^3 $n \cdot 10^{-8}$	20,2	14,7	10,8	80,25	4,89	3,03

15. Рассчитайте общее число частиц n при коагуляции частиц газовой сажи при ее коагуляции под действием ультразвука для следующих интервалов времени: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 с. Средний радиус частиц равен $r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, плотность сажи $\rho = 1,9 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3$. Константа скорости коагуляции по теории Смолуховского $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 / \text{с}$. Постройте график изменения общего числа частиц газовой сажи в координатах $n = f(t)$.

16. Покажите применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлорида калия, определив значения времени половинной коагуляции θ по следующим экспериментальным данным:

Время коагуляции t , с	0	7	15	20,2	28	57	167
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-15}$	32,2	24,1	19,9	16,7	14,2	10,1	4,3

17. Используя экспериментальные данные о коагуляции дыма маргеновских печей, рассчитайте и постройте в координатах $n=f(t)$ кривую изменения общего числа частиц n через: 1, 2, 4, 6, 8, 10 с после начала коагуляции. Средний радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг, плотность дыма $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³. Константа скорости коагуляции Смолуховского $k = 3 \cdot 10^{-16}$ м³/с.

18. Проверьте применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлорида калия, определив значения времени половинной коагуляции θ по следующим экспериментальным данным:

Время коагуляции t , с	0	0,66	4,25	19,0	43,0	73,0	167,0
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	29,7	20,9	19,1	14,4	10,7	7,7	6,45

19. При исследовании кинетики коагуляции водяного тумана была определена начальная частичная концентрация аэрозоля n_0 , которая оказалась равной 10^{12} частиц в 1 м^3 . Рассчитайте и постройте в координатах $n=f(t)$ кривую изменения общего числа частиц n в следующих интервалах времени: 120, 240, 360, 480 и 600 с. Время половинной коагуляции равно 1,2 с.

20. Определите время половинной коагуляции θ , используя экспериментальные данные коагуляции золя золота раствором хлорида натрия. Применима ли к данному случаю теория Смолуховского?

Время коагуляции t , час	0	0,5	1	2	3	5	9
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	4,35	4,01	3,74	3,32	3,28	3,33	3,35

21. Пользуясь уравнением Смолуховского, рассчитайте и постройте в координатах $n=f(t)$ кривую изменения общего числа частиц n коагулирующегося гидрозоля серы. Средний радиус частиц золя до начала

коагуляции $r=1 \cdot 10^{-8}$ м, массовая концентрация частиц в 1 м^3 равна $6,5 \cdot 10^{-3}$ кг, плотность составляет $0,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Вязкость среды при 295 К $\eta=1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$. Для построения графика возьмите интервалы: 1, 2, 4, 10 и 20 с.

22. Во сколько раз уменьшится начальное число частиц n_0 дыма мартеновских печей через 5, 50, 500 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц равен $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг, плотность $\rho = 2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Константа скорости коагуляции по теории Смолуховского $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

23. Начальное число частиц золя n_0 составляет $7 \cdot 10^8$ частиц. Время половинной коагуляции θ равно 320 с. Рассчитайте общее число частиц n через: 25; 50; 100; 200; и 250 с после начала коагуляции. Постройте график изменения общего числа частиц от времени коагуляции в координатах $n=f(t)$.

24. Пользуясь экспериментальными данными, рассчитайте среднее значение константы скорости коагуляции по теории Смолуховского k :

Время коагуляции t , с	0	1	2	4	10
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	16,00	1,78	0,99	0,50	0,20

Полученное значение сравните с величиной константы, вычисленной по уравнению (12.5). Вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$. Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к коагуляции золя.

§ 13. Оптические свойства дисперсных систем

К оптическим свойствам дисперсных систем относятся: поглощение, отражение, преломление, пропускание, рассеяние света.

Рассеяние света в дисперсных системах

Количественные закономерности рассеянного света для сферических частиц, не проводящих электрический ток, были выведены *Релеем*:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V^2 \nu}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right), \quad (13.1)$$

где: I_0 и I_p - интенсивности падающего и рассеянного света; V - объем частицы; λ - длина волны падающего света; ν - частичная концентрация (число частиц в 1 м^3 золя); n_1 и n_0 - показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В уравнение (13.1) входит частичная концентрация дисперсной фазы ν , которая определяется числом частиц в единице объема. Частичная концентрация связана с массовой концентрацией дисперсной фазы соотношением:

$$C = V \cdot \rho \cdot \nu, \quad (13.2)$$

где: C - массовая концентрация (масса частиц дисперсной фазы в 1 м^3 золя); V - объем частицы; ν - частичная концентрация (число частиц в 1 м^3 золя), ρ - плотность дисперсной фазы.

С учетом (13.2), уравнение Релея принимает вид:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 VC}{\lambda^4 \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right). \quad (13.3)$$

Из уравнения Релея следует, что:

1. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу частиц (концентрации золя): $I_p \approx \nu$, что позволяет определить концентрацию дисперсной фазы по величине светорассеяния.

2. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна объему частиц: $I_p \approx V$. Для частиц сферической формы: $V = 4/3 \pi \cdot r^3$. Это позволяет определить размер частиц дисперсной фазы.

3. Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны падающего света: $I_p \approx 1/\lambda^4$. Следовательно, чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние.

4. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды $I_p \approx n_1 - n_0$. Чем больше разность между показателями преломления, тем больше рассеяние света.

Из уравнений (13.1) и (13.3) следует, что для одного и того же золя при прочих равных условиях будут выполняться соотношения:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\lambda_1^4}{\lambda_2^4}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{C_2}{C_1}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (13.4)$$

Рассеяние света используют для исследования дисперсных систем. К таким методам исследования относятся: ультрамикроскопия, турбидиметрия и нефелометрия.

Ультрамикроскопия

Метод ультрамикроскопии основан на явлении рассеяния света коллоидными частицами.

Чтобы определить размер частицы с помощью ультрамикроскопа, через определенные промежутки времени считают число частиц n в определенном объеме V сильно разбавленного золя (берут среднее число из сотни подсчетов).

Масса частиц дисперсной фазы m в видимом объеме V равна:

$$m = C \cdot V,$$

где: m – масса частиц дисперсной фазы, кг; C – массовая концентрация (масса частиц дисперсной фазы в 1 м³ золя), кг/м³, V – видимый в ультрамикроскоп объем золя, м³,

Масса одной частицы m_0 будет равна:

$$m_0 = \frac{m}{n} = \frac{C \cdot V}{n},$$

где: n – число частиц дисперсной фазы, видимых в ультрамикроскоп.

Тогда объем одной частицы дисперсной фазы равен:

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho} = \frac{C \cdot V}{n \cdot \rho},$$

где: ρ – плотность частиц дисперсной фазы, кг/м³.

Для частиц сферической формы $V_0 = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$, для частиц кубической формы $V_0 = l^3$.

Тогда средний радиус одной шарообразной частицы будет равен:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot C \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot n \cdot \rho}}. \quad (13.5)$$

Длина ребра кубической частицы будет равна:

$$l = \sqrt[3]{\frac{C \cdot V}{n \cdot \rho}}. \quad (13.6)$$

Поглощение света и окраска золей

Свет, проходя через дисперсную систему, частично поглощается. Интенсивности падающего и прошедшего через дисперсную систему света связаны **законом Бугера – Ламберта – Бера**:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}, \quad (13.7)$$

где: I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего света соответственно; l – толщина поглощающего слоя; ε – коэффициент поглощения, характеризующий поглощающее вещество, C – концентрация дисперсной фазы.

Логарифм отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего света называется **оптической плотностью** (A):

$$\lg \frac{I_0}{I} = A. \quad (13.8)$$

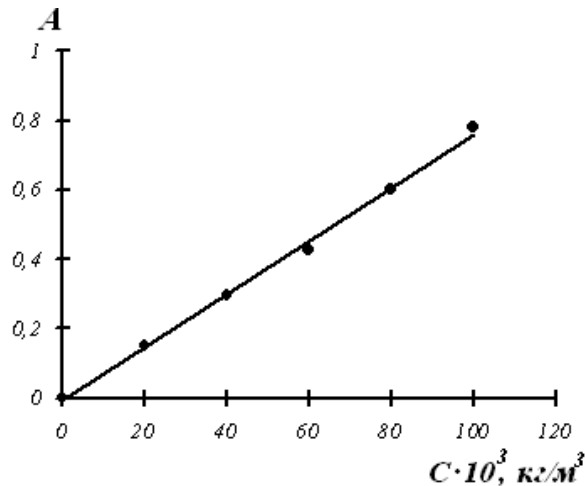
На практике уравнение (13.7) используют в следующем виде:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \frac{\varepsilon \cdot C \cdot l}{2,3}. \quad (13.9)$$

Проверка применимости закона Бугера – Ламберта – Бера

• **аналитическая** – вычисленные значения коэффициента поглощения ε для различных концентраций одного и того же золя должны иметь близкие численные значения.

• **графическая** - зависимость оптической плотности от концентрации должна быть линейной и выходить из начала координат (градуировочная прямая). Если поглощение света дисперсной системой починается закону Бугера – Ламберта – Бера, то, измерив оптическую плотность золя, можно найти концентрацию дисперсной фазы:



Примеры решения задач

Пример 1.

При исследовании гидрозоля серебра с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме подсчитано 10 частиц. Площадь поля зрения составляет $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, глубина пучка $8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Приняв форму частиц за шарообразную, вычислите их средний радиус. Массовая концентрация золя составляет $3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, плотность серебра равна $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

1. Объем раствора в поле зрения микроскопа равен произведению площади поля зрения микроскопа S на глубину пучка света h :

$$V = S \cdot h = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3$$

2. Средний радиус частиц золя вычислим по уравнению (13.5):

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot C \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot n \cdot \rho}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3 \cdot 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3}{4 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot 10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

Пример 2.

Получены следующие значения процента прохождения лучей света I через слой золя мастики различных концентраций C и толщины l :

Концентрация C , %	0,8	0,4	0,1
Толщина слоя $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5,0
Процент прошедшего света, %	1,3	9	30

Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера вычислите коэффициент поглощения \mathcal{E} для каждой концентрации золя мастики.

Решение:

Выразим из (13.9) величину коэффициента поглощения \mathcal{E} :

$$\mathcal{E} = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{C \cdot l}$$

С учетом, что $I_0 = 100\%$, рассчитаем значение \mathcal{E} для каждой концентрации золя:

$$\mathcal{E} = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{C \cdot l} = \frac{2,3(\lg 100 - \lg 1,3)}{0,8 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \cdot 10^3$$

$$\mathcal{E} = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{C \cdot l} = \frac{2,3(\lg 100 - \lg 9)}{0,4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^3$$

$$\mathcal{E} = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{C \cdot l} = \frac{2,3(\lg 100 - \lg 30)}{0,1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^3$$

Вычисленные численные значения коэффициента поглощения \mathcal{E} для различных концентраций золя мастики имеют близкие значения, следовательно, закон Бугера – Ламберта – Бера применим.

Задачи для самостоятельного решения

1. Сравните интенсивности светорассеяния эмульсий бензина ($n_I=1,38$) в воде ($n_0=1,33$) и тетралина ($n_I=1,54$) в воде при 293 К. Размер частиц и концентрации эмульсий одинаковы.

2. Раствор золя золота с массовой концентрацией частиц $5 \cdot 10^{-5}$ кг/м³ исследовали под ультрамикроскопом. Среднее число частиц в поле зрения площадью $1 \cdot 10^{-6}$ м² и глубиной пучка $2 \cdot 10^{-6}$ м равно 65. Полагая, что частицы золя золота имеют сферическую форму, вычислите их средний радиус. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

3. Проверьте графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к гидрозоллю кубового синего красителя, используя экспериментальные данные спектрофотометрического метода:

$C \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	5	10	15	25	35	50
A	0,05	0,10	0,15	0,24	0,34	0,47

Определите концентрацию золя при $A = 0,20$.

4. Длина волны красного света равна 760 нм, а длина волны синего света равна 430 нм. В каком случае интенсивность рассеянного света будет больше и во сколько раз?

5. При ультрамикроскопическом исследовании гидрозоля серебра в кювете площадью $5,4 \cdot 10^{-12}$ м² и глубиной пучка света $2,5 \cdot 10^{-4}$ м подсчитано 2 частицы. Рассчитайте среднюю длину ребра частицы, принимая их форму за кубическую. Массовая концентрация золя серебра равна 0,02 кг/м³, плотность серебра составляет $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

6. При прохождении лучей света (при $\lambda = 0,6$ мкм) были получены следующие значения процента прохождения лучей I через слой золя мастики различных концентраций C и толщины l :

Концентрация $C, \%$	0,6	0,2	0,1
Толщина слоя $l \cdot 10^3, \text{ м}$	2,5	2,5	5,0
Процент прошедшего света, %	27,0	63,9	65,8

Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера вычислите коэффициент поглощения \mathcal{E} для каждой концентрации золя мастики.

7. В процессе переработки сиропа при производстве сахара радиус частиц увеличился с 20 до 80 нм. Как изменится интенсивность рассеянного света, если интенсивность падающего света, концентрация и плотность частиц остались неизменными?

8. Используя уравнение Релея, сравните интенсивности светорассеяния двух эмульсий с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола в воде ($n_1 = 1,50$) и бензина в воде ($n_1 = 1,38$). Показатель преломления воды $n_0 = 1,33$.

9. При исследовании гидрозоль Fe_2O_3 с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме $4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$ было подсчитано 3 частицы. Принимая, что частицы золя сферические и плотность равна $5,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, определите средний радиус частиц гидрозоля. Массовая концентрация гидрозоля равна $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$.

10. Проверьте графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к гидрозоль кубового синего красителя, используя экспериментальные данные спектрофотометрического метода:

$C \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	10	20	30	40	50	60
A	0,10	0,20	0,29	0,38	0,47	0,55

Определите концентрацию золя при $A = 0,45$.

11. В каком случае и во сколько раз интенсивность светорассеяния латекса полистирола будет больше: при освещении светом с длиной волны $\lambda_1 = 530 \text{ нм}$ или с длиной волны $\lambda_2 = 680 \text{ нм}$?

12. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме равном $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 80 частиц дыма мартеновских печей. Массовая концентрация аэрозоля равна $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$, плотность составляет $2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Рассчитайте среднюю длину ребра частицы, принимая их форму за кубическую.

13. При прохождении лучей света (при $\lambda = 0,47 \text{ мкм}$) через коллоидные растворы гидроксида железа различных концентраций C и толщины l были получены следующие значения процента прохождения лучей I :

Концентрация C , %	0,10	0,08	0,02
Толщина слоя $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5,0
Процент прошедшего света, %	5,9	10,9	32,5

Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера вычислите коэффициент поглощения \mathcal{E} для каждой концентрации золя гидроксида железа.

14. Сравните интенсивности рассеяния света золями с радиусом частиц 15 и 75 нм. В каком случае и насколько интенсивность рассеяния света будет больше?

15. Используя уравнение Релея, сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола в воде ($n_1 = 1,501$) и н-пентана в воде ($n_1 = 1,357$). Показатель преломления воды $n_0 = 1,333$.

16. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 53 частицы аэрозоля масляного тумана. Считая форму частиц сферической, определите их средний радиус. Массовая концентрация золя составляет $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, плотность равна $0,92 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

17. Пользуясь экспериментальными данными спектрофотометрических измерений подтвердите графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к гидрозолу сернистого черного красителя, определите концентрацию золя при $A = 0,50$.

$C \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	10	20	40	60	80	100
A	0,08	0,15	0,29	0,43	0,60	0,78

18. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим светом $\lambda_1 = 410 \text{ нм}$ или красным светом $\lambda_2 = 630 \text{ нм}$. Светорассеяние происходит в соответствии с законом Релея и интенсивности падающих монохроматических пучков равны.

19. Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера (при $\lambda = 0,47 \text{ мкм}$) вычислите коэффициент поглощения \mathcal{E} для каждой концентрации золя мастики по следующим данным:

Концентрация C , %	0,8	0,4	0,1
Толщина слоя $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5
Процент прошедшего света, %	37,0	59,1	77,0

20. Сравните интенсивности светорассеяния эмульсий гексана ($n_1 = 1,375$) в воде ($n_0 = 1,33$) и фенола ($n_1 = 1,54$) в воде при 318 К. Размер частиц и концентрации эмульсий одинаковы.

21. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 60 частиц аэрозоля водяного тумана. Каков средний радиус частиц, если массовая концентрация золя составляет $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, плотность равна $0,99 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Форму частиц примите за сферическую.

22. Пользуясь экспериментальными данными спектрофотометрических измерений подтвердите графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к гидрозоллю сернистого черного красителя, определите концентрацию золя при $A = 0,60$.

$C \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	10	30	50	70	90	120
A	0,08	0,22	0,36	0,52	0,69	0,92

23. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света с длиной волны $\lambda_1 = 430 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 680 \text{ нм}$.

24. На основании приведенных ниже экспериментальных данных, полученных при прохождении лучей света (при $\lambda = 0,50 \text{ мкм}$) через коллоидные растворы гидроксида железа различных концентраций C и толщины l , вычислите коэффициент поглощения \mathcal{E} для каждой концентрации золя. Проверьте применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к золю гидроксида железа.

Концентрация C , %	0,20	0,10	0,08
Толщина слоя $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	2,5
Процент прошедшего света, %	1,7	11,8	18,6

§ 14. Молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем

К молекулярно - кинетическим свойствам дисперсных систем относятся: диффузия, броуновское движение, осмос, седиментационное равновесие.

Диффузия

Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентраций под влиянием теплового движения, приводящее к выравниванию химических потенциалов во всем объеме системы.

Количественно диффузия характеризуется величиной диффузионного потока (J_D), равного массе вещества, проходящего за единицу времени через условную единичную поверхность, расположенную перпендикулярно направлению потока:

$$J_D = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (14.1)$$

Первый закон Фика (1855): диффузионный поток прямо пропорционален градиенту концентрации вещества:

$$J_D = -D \frac{dC}{dx} = -D \cdot \text{grad}C, \quad (14.2)$$

где: $-\frac{dC}{dx} = -\text{grad}C$ – градиент концентраций; знак минус выражает уменьшение концентрации с расстоянием x .

Коэффициент диффузии (D) - удельная скорость диффузии, характеризующая способность вещества к диффузии (скорость диффузии при равных единице времени диффузии, площади поперечного сечения и градиенте концентрации).

Изучение диффузии сводится к определению коэффициента диффузии, который зависит от концентрации дисперсной фазы.

Эйнштейн показал, что коэффициент диффузии зависит от свойств дисперсионной среды и размеров диффундирующих частиц по уравнению:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r} = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (14.3)$$

где: η – вязкость дисперсионной среды, r – радиус диффундирующих частиц; N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана $k_B = R/N_A$.

Для коллоидных систем характерна весьма медленная скорость диффузии, но все же измеримая, позволяющая определить размеры диффундирующих частиц:

$$r = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot D} = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}. \quad (14.4)$$

Уравнение (14.4) также используется на практике для определения молярной массы вещества. Для частиц, имеющих шарообразную форму:

$$M = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot N_A \cdot \rho, \quad (14.5)$$

где: N_A – число Авогадро; ρ – плотность вещества.

Броуновское движение

Броуновское движение – беспорядочное движение частиц дисперсной фазы под действием тепловых ударов молекул дисперсионной среды.

Созданная Эйнштейном и Смолуховским в 1905-1906 гг. статистическая теория броуновского движения в качестве основного постулата исходит из предположения о совершенной хаотичности движения, то есть полной равноправности всех направлений.

Для характеристики броуновского движения Эйнштейном и Смолуховским было введено понятие **среднего смещения (сдвига) частицы** (броуновской площадки) ($\overline{\Delta x}$):

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + (\Delta x_3)^2 + \dots + (\Delta x_n)^2}{n}}, \quad (14.6)$$

где: $\Delta x_1, \dots, \Delta x_n$ - отдельные проекции смещения частицы на ось x ; n – число проекций.

Величина среднего смещения частицы связана с физическими характеристиками системы уравнением Эйнштейна – Смолуховского:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{\frac{RT \cdot t}{3\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}}, \quad (14.7)$$

где: t – время наблюдения.

Из уравнения (14.7) следует, что частицы перемещаются тем быстрее, чем выше температура (T), меньше размер частиц (r) и вязкость среды (η).

Осмоз

Осмоз – процесс самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую мембрану (односторонняя диффузия дисперсионной среды). Давление, которое нужно приложить к системе, чтобы прекратился осмос, называется **осмотическим давлением** (π).

Величина осмотического давления для разбавленных растворов неэлектролитов определяется уравнением Вант – Гоффа:

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (14.8)$$

где: C – концентрация растворенного вещества, моль/л.

В дисперсных системах вместо молярной концентрации вводят понятие частичной концентрации V – число кинетических единиц (коллоидных частиц) в единице объема системы (1 м^3).

Частичная концентрация частиц связана с молярной соотношением: $V = C \cdot N_A$, тогда получаем:

$$\pi = C \cdot R \cdot T = \frac{V}{N_A} \cdot R \cdot T. \quad (14.9)$$

Таким образом, осмотическое давление пропорционально числу частиц, принимающих участие в тепловом движении. Так как размер коллоидных частиц много больше размеров молекул или ионов в истинных растворах при равных массовых концентрациях, то величина осмотического давления в коллоидном растворе будет много меньше величины осмотического давления в истинном растворе.

Седиментационное равновесие

Седиментация – осаждение частиц, размеры которых превышают $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, под действием силы тяжести.

Скорость седиментации, при которой происходит полное осаждение частиц с некоторой высоты, равна:

$$U = \frac{H}{t}, \quad (14.10)$$

где: U – скорость седиментации частиц, м/с; H – высота, с которой происходит осаждение частиц, м; t – время полного осаждения частиц, с.

Расчеты в седиментационном анализе основаны на использовании уравнения Стокса. Предполагается, что при оседании частиц сила вязкого сопротивления среды равна силе тяжести. Для сферических частиц:

$$6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot U = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g, \quad (14.11)$$

где: $\frac{4}{3} \pi r^3$ - объем частицы дисперсной фазы, м³, $\rho - \rho_0$ - разность между плотностью частицы дисперсной фазы и плотностью дисперсионной среды, кг/м³, g - ускорение свободного падения, м/с²; U - скорость седиментации частицы, м/с; η - вязкость дисперсионной среды, Н·с/м²; r - радиус частицы дисперсной фазы, м.

Из уравнения (14.11) можно рассчитать скорость седиментации:

$$U = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0) \cdot g. \quad (14.12)$$

Согласно уравнению (14.12) с увеличением радиуса частицы дисперсной фазы и уменьшением вязкости среды скорость седиментации будет увеличиваться. Если $(\rho - \rho_0) > 0$, то происходит оседание, при $(\rho - \rho_0) < 0$ - всплывание частиц - обратная седиментация, например, суспензия парафина в воде, образование сливок в молоке.

Уравнение (14.12) лежит в основе *седиментационного анализа* для определения размеров грубодисперсных частиц и имеет огромное практическое значение, т.к. дисперсность определяет производственные показатели многих промышленных и природных материалов. Размер частиц определяется по уравнению:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot U}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}}. \quad (14.13)$$

Уравнение (14.13) применимо для частиц с размерами от 10^{-7} до 10^{-4} м при условии сферической формы частиц и их независимого движения друг от друга.

В высокодисперсных (коллоидных) системах осаждению частиц противодействует броуновское движение, стремящееся равномерно распределить частицы по всему объему раствора. В результате действия сил тяжести и диффузии устанавливается *седиментационно - диффузионное равновесие* и наблюдается определенное распределение частиц по высоте. Это равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации дисперсной фазы в направлении от дна сосуда к верхним слоям раствора. Распределение монодисперсных частиц по высоте подчиняется гипсометрическому (от лат «hypsos» - высота) закону Лапласа - Перрена:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_A \cdot V \cdot g}{RT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_2 - h_1), \quad (14.14)$$

где: V_1 и V_2 - число частиц в единице объема на расстояниях h_1 и h_2 от дна сосуда; V – объем частицы, м^3 ; N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$); $(\rho - \rho_0)$ - разность между плотностью частиц дисперсной фазы и плотностью дисперсионной среды, $\text{кг}/\text{м}^3$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

Примеры решения задач

Пример 1.

Коэффициент диффузии арабинозы в воде при 291 К составляет $5,4 \cdot 10^{-5}$ $\text{м}^2/\text{сутки}$. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}$ $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$. Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность арабинозы составляет $1,618 \cdot 10^3$ $\text{кг}/\text{м}^3$. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим значением ($M = 150 \text{г}/\text{моль}$).

Решение:

1. Выразим коэффициент диффузии в $\text{м}^2/\text{с}$:

$$1 \text{ сутки} = 24 \text{ ч} = 86400 \text{ с}$$

$$D = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{сутки} : 86400 \text{ с} / \text{сутки} = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с}$$

2. Вычислим радиус молекулы арабинозы по уравнению (14.4):

$$r = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot D} = \frac{8,314 \text{ Дж} / \text{К} \cdot \text{моль} \cdot 291 \text{ К}}{6 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с}} = 3,22 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

3. Рассчитаем молярную массу арабинозы по уравнению (14.5):

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

Вычисленное значение молярной массы арабинозы близко к теоретическому значению.

Пример 2.

Вычислите проекцию среднего смещения частиц эмульсии с радиусом $6,5 \cdot 10^{-6}$ м за 1 с. Вязкость среды равна $1 \cdot 10^{-3}$ $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$, температура составляет 288 К. Чему равен коэффициент диффузии частиц эмульсии (в $\text{м}^2/\text{с}$ и $\text{м}^2/\text{сутки}$)?

Решение:

1. Вычислим коэффициент диффузии по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r} = \frac{8,314 \text{ Дж} / \text{К} \cdot \text{моль} \cdot 288 \text{ К}}{6 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}} = \\ = 3,25 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с} = 2,81 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{сутки}$$

2. Вычислим проекцию среднего смещения частиц эмульсии:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \cdot 3,25 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с} \cdot 1 \text{ с}} = 2,55 \cdot 10^{-7} \text{ м} / \text{с}$$

Пример 3.

Коллоидный раствор 2,8 кг ртути, диспергированной в 1 м^3 при 18°C показывает осмотическое давление $3,45 \text{ Н} / \text{м}^2$. Определите размер частиц золя ртути: а) форма частиц сферическая – радиус частиц; б) форма частиц – кубическая – длину ребра частицы. Плотность ртути равна $13,55 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3$.

Решение:

1. Найдем частичную концентрацию золя ртути (число частиц ртути в 1 м^3) из уравнения (14.9):

$$\nu = \frac{\pi \cdot N_A}{R \cdot T} = \frac{3,45 \text{ Н} / \text{м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{8,314 \text{ Дж} / \text{К} \cdot \text{моль} \cdot 291 \text{ К}} = 8,58 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} \\ \nu = 8,58 \cdot 10^{20} \text{ частиц в } 1 \text{ м}^3$$

2. Найдем объем дисперсной фазы:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,8 \text{ кг}}{13,55 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3} = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$$

3. Объем одной частицы золя V_0 равен объему дисперсной фазы, деленному на число коллоидных частиц золя в единице объема:

$$V_0 = \frac{V}{\nu} = \frac{2,07 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3}{8,58 \cdot 10^{20}} = 2,41 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3$$

4. Принимая форму частиц золя сферической, найдем радиус частицы:

$$V_{\text{шара}} = 4/3 \pi r^3; \quad r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_0}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 2,4 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3}{4 \cdot 3,14}} = 3,86 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

5. Принимая форму частиц золя кубической, найдем длину ребра частицы:

$$V_{\text{куба}} = l^3; \quad l = \sqrt[3]{V_0} = \sqrt[3]{2,4 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3} = 6,21 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

Пример 4.

Гидрозоля сульфида мышьяка содержит 7,2 кг As_2S_3 в 1 м^3 золя. Средний диаметр частиц составляет $2 \cdot 10^{-8}$ м. Вычислите: а) частичную концентрацию гидрозоля и его осмотическое давление при 273 К, если плотность твердого сульфида мышьяка равна $2,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; б) частичную концентрацию гидрозоля и его осмотическое давление, предполагая, что сульфид мышьяка образует истинный раствор такой же массовой концентрации. Во сколько раз осмотическое давление гидрозоля меньше осмотического давления предполагаемого истинного раствора?

Решение:

1. Вычислим объем дисперсной фазы золя сульфида мышьяка:

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

2. Вычислим объем одной частицы золя, принимая ее форму сферической:

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi d^3 = \frac{1}{6} \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-8} \text{ м})^3 = 4,18 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$$

3. Вычислим число частиц в $1 \cdot \text{м}^3$ золя (частичную концентрацию золя):

$$v = \frac{V}{V_0} = \frac{2,57 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{4,18 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3} = 6,15 \cdot 10^{20} \text{ частиц золя в } 1 \text{ м}^3$$

4. Рассчитаем осмотическое давление золя по уравнению (14.9):

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{v}{N_A} \cdot R \cdot T = \frac{6,15 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 273 \text{ К}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,32 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} = \\ &= 2,32 \text{ Н} \cdot \text{м} / \text{м}^3 = 2,32 \text{ Н} / \text{м}^2 \end{aligned}$$

5. Вычислим осмотическое давление предполагаемого истинного раствора сульфида мышьяка с учетом того, что молярная масса сульфида мышьяка равна: $M = 246 \text{ г} / \text{моль} = 0,246 \text{ кг} / \text{моль}$

$$\pi = C \cdot R \cdot T = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T = \frac{7,2 \text{ кг} \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 273 \text{ К}}{0,246 \text{ кг} / \text{моль} \cdot 1 \text{ м}^3} = 6,64 \cdot 10^4 \text{ Н} / \text{м}^2$$

6. Рассчитаем, во сколько раз осмотическое давление гидрозоля меньше осмотического давления предполагаемого истинного раствора:

$$\frac{\pi_{\text{раствора}}}{\pi_{\text{золя}}} = \frac{6,64 \cdot 10^4}{2,32} = 28620$$

Следовательно, осмотическое давление гидрозоля сульфида мышьяка примерно в 30 тысяч раз меньше того осмотического давле-

ния, которое оказал бы истинный раствор этого соединения той же концентрации.

Пример 5.

Гидрозоль золота состоит из частиц диаметром $2 \cdot 10^{-9}$ м. На какой высоте при 27°C число частиц в золе уменьшится в два раза? Плотность золота $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение:

1. Вычислим объем шарообразной частицы золя золота:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi d^3 = \frac{1}{6} \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 = 4,18 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$$

2. Найдем высоту, на которой число частиц уменьшится в два раза, используя уравнение (14.14):

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_A \cdot V \cdot g}{RT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_2 - h_1)$$

Из этого уравнения следует, что:

$$\begin{aligned} \Delta h = h_2 - h_1 &= \frac{\ln v_1/v_2 \cdot RT}{N_A \cdot V \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)} = \\ &= \frac{\ln 2 \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 300 \text{ К}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 4,18 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 \cdot (19,6 - 1) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 3,76 \text{ м} \end{aligned}$$

Следовательно, на высоте 3,76 м число частиц золя золота уменьшится в два раза.

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите радиус частицы золя золота, если за 60 с она переместилась на $1,065 \cdot 10^{-5}$ м при температуре 20°C и вязкости среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

2. Коэффициент диффузии тростникового сахара в воде при 291 К составляет $3,9 \cdot 10^{-5}$ м²/сутки. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность тростникового сахара составляет $1,587 \cdot 10^3$ кг/м³. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим ($M = 342$ г/моль).

3. Вычислите осмотическое давление аэрозоля – дыма марте-новских печей при 20°C , если массовая концентрация частиц аэрозоля составляет $0,8$ кг/м³, радиус частиц равен $1,1 \cdot 10^{-8}$ м, плотность частиц равна $2,2 \cdot 10^3$ кг/м³.

4. Число сферических частиц гидрозоля золота, находящегося в равновесии в поле силы тяжести, равно 386. Чему равно число частиц в слое, лежащем на $1 \cdot 10^{-4}$ м выше, если средний диаметр частиц равен $6,6 \cdot 10^{-8}$ м, температура 19°C , плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды составляет $0,998 \cdot 10^3$ кг/м³.

5. Вычислите проекцию среднего смещения частиц гидрозоля с радиусом $1 \cdot 10^{-7}$ м за 4 с. Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², температура 293 К. Чему равен коэффициент диффузии частиц гидрозоля (в м²/с и м²/сутки)?

6. Коэффициент диффузии коллоидного золота составляет $2,7 \cdot 10^{-5}$ м²/сутки при 285 К и вязкости равной $1,21 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Вычислите радиус коллоидных частиц золота.

7. Осмотическое давление водного раствора гемоглобина при 15°C равно $483,9$ Н/м². Концентрация раствора составляет $3,43$ кг/м³. Вычислите молярную массу гемоглобина.

8. Определите скорость оседания частиц радиусом $1 \cdot 10^{-6}$ м, образующихся после помола кофе в воде ($\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²) и в воздухе

($\eta=1,8 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м²). Плотность кофе составляет $1,1 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воздуха $1,025$ кг/м³. Во сколько раз скорость оседания частиц кофе в воздухе больше скорости их оседания в воде?

9. Среднее смещение коллоидных частиц платины в ацетоне при температуре 17°C за 16 с составило $6,2 \cdot 10^{-6}$ м. Вязкость ацетона при заданной температуре $\eta = 3,2 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м². Вычислите радиус частиц золя платины и их коэффициент диффузии.

10. Коэффициент диффузии молочного сахара в воде при 291 К составляет $3,94 \cdot 10^{-5}$ м²/сутки. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность тростникового сахара равна $1,542 \cdot 10^3$ кг/м³. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим ($M = 324$ г/моль).

11. Вычислите осмотическое давление коллоидных частиц золота при 20°C , если массовая концентрация частиц золя равна $0,5$ кг/м³, диаметр частиц равен $2 \cdot 10^{-9}$ м, плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

12. При подсчете числа частиц гидрозоля селена на двух уровнях, находящихся друг от друга на расстоянии $1 \cdot 10^{-4}$ м, на нижнем уровне оказалось 733 частицы, на верхнем 444 частицы. Температура 19°C , плотность селена равна $4,27 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды равна $0,998 \cdot 10^3$ кг/м³. Вычислите средний радиус частиц селена, приняв их форму сферической.

13. Проекция среднего смещения коллоидных частиц золота при 18°C за 4 с равна $1,8 \cdot 10^{-6}$ м, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Вычислите радиус частиц золя золота и их коэффициент диффузии в данных условиях.

14. Коэффициент диффузии мальтозы в воде при 291 К составляет $3,92 \cdot 10^{-5}$ м²/сутки. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность мальтозы составляет $1,540 \cdot 10^3$ кг/м³. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим ($M = 342$ г/моль).

15. Осмотическое давление коллоидного раствора 0,1014 кг золота, диспергированного в 1 м^3 при 25°C , равно $98,06\text{ Н/м}^2$. Определите радиус частиц золя золота, предполагая, что форма частиц сферическая. Плотность золота составляет $19,6 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

16. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария ($\text{м}^2/\text{кг}$), если его частицы оседают в водной среде с высоты 0,226 м за 1350 с. Предположите, что частицы имеют сферическую форму. Плотность сульфата бария $4,5 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, плотность воды $1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3}\text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$.

17. Вычислите радиус коллоидных частиц золя гидроксида железа и их коэффициент диффузии, если среднее смещение частиц при 20°C за 6 с равно $1,6 \cdot 10^{-5}\text{ м}$. Вязкость воды при заданной температуре $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$.

18. Коэффициент диффузии рафинозы в воде при 291 К составляет $3,38 \cdot 10^{-5}\text{ м}^2/\text{сутки}$. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}\text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$. Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность мальтозы равна $1,502 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим ($M = 504\text{ г/моль}$).

19. Чему равно осмотическое давление коллоидного раствора меди при 19°C , если массовая концентрация частиц золя меди равна $0,084\text{ кг/м}^3$, длина ребра кубической частицы равна $1,35 \cdot 10^{-9}\text{ м}$, плотность меди составляет $8,93 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

20. На какой высоте от дна сосуда при 17°C концентрация гидрозоля сульфида мышьяка уменьшится втрое, если средний диаметр частиц $1 \cdot 10^{-8}\text{ м}$? Плотность сульфида мышьяка $1,9 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, плотность воды $0,999 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

21. Вычислите проекцию среднего смещения частиц гидрозоля золота с радиусом $2,2 \cdot 10^{-8}\text{ м}$ за 1 с. Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, температура 293 К. Чему равен коэффициент диффузии частиц гидрозоля (в $\text{м}^2/\text{с}$ и $\text{м}^2/\text{сутки}$)?

22. Бензольный раствор каучука показывает осмотическое давление равное $405,3 \text{ Н/м}^2$ при 27°C . Концентрация раствора равна 1 кг/м^3 . Вычислите молярную массу каучука.

23. Вычислите скорость оседания эмульсии ртути в воде. Плотность ртути $13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, диаметр капель ртути равен $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

24. Вычислите осмотическое давление коллоидного раствора ванадия при 15°C , если массовая концентрация частиц золя составляет $0,015 \text{ кг/м}^3$, длина ребра кубической частицы равна $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, плотность ванадия при указанной температуре составляет $5,89 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

25. Вычислите скорость оседания золя платины в воде. Плотность платины $21,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость воды составляет $1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, радиус частиц платины равен $3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Во сколько раз увеличится скорость оседания частиц золя платины при увеличении радиуса частиц в 10 раз?

26. Найдите скорость оседания частиц суспензии каолина в воде с радиусом частиц $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ при 15°C , если вязкость воды при 15°C равна $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$. Плотность каолина составляет $2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды равна $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воздуха примите равной нулю.

Перечень используемой литературы

1. Наумова А.С. Учебное пособие по коллоидной химии с расчетными упражнениями и задачами. – Томск, изд-во Томского политехнического института, 1979, – 96 с.
2. Шутова А.И. Задачник по коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1966, – 88 с.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии. /Учебное пособие для хим.-технолог. спец. вузов. Под ред. В.И. Барановой. – М.: Высш.шк., 1989, – 288 с.
4. Ахметов Б.В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. Л.: Химия, 1988, – 240 с.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – Под ред. Ю.Г.Фролова и А.С.Гродского. – М.: «Химия», 1986, – 216 с.
6. Малышева Ж.Н. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы»: учеб пособие/Ж.Н.Малышева, И.А.Новаков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – 344 с.
7. Судакова Н.Н., Шиляева Л.П., Белоусова В.Н., Минакова Т.С., Шиляев А.М. Коллоидная химия. Учебно-методический комплекс: теория, лабораторные работы, задачи, индивидуальные задания: - Томск. Изд-во Том.ун-та, 2006, – 157 с.
8. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. Учебник для вузов. – М.: Химия, 1995, – 336 с.

Содержание

	Стр.
Введение	3
§ 1 Дисперсность	5
§ 2 Межмолекулярные взаимодействия. Когезия, адгезия, смачивание, растекание	12
§ 3 Методы определения поверхностного натяжения	20
§ 4 Адсорбция на границе твердое тело – газ. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра	27
§ 5 Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ	35
§ 6 Расчет гиббсовской адсорбции с использованием изотермы поверхностного натяжения. Определение молекулярных констант ПАВ	42
§ 7 Адсорбция на границе раствор – газ	51
§ 8 Электрокинетические явления	57
§ 9 Строение коллоидных мицелл	66
§ 10 Коагуляция лиофобных золь электролитами. Выбор иона-коагулятора	71
§ 11 Расчет порогов коагуляции	74
§ 12 Кинетика коагуляции	83
§ 13 Оптические свойства дисперсных систем	92
§ 14 Молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем	101
Перечень используемой литературы	113

Михеева Елена Валентиновна
Пикула Нина Павловна
Карбаинова Светлана Никитична

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.
СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ

Учебное пособие для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЭФ, ИГНД и ИДО

Научный редактор
Доктор химических наук, профессор А. А. Бакибаев

Редактор

Подписано к печати 21.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага
«Классика».


Печать RISO. Усл.печ.л. 20,0. Уч.-изд.л. 18,11.

Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифици-
цирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO
9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.