

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Т.А. Ткачева, Т.В. Левенец

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненной группы направлений подготовки 04.00.00 Химия

Оренбург
2020

УДК 544.8(075.8)

ББК 24.6я73

Т 48

Рецензент – кандидат химических наук Ю.В. Заика

Т 48 Ткачева, Т.А.
Коллоидная химия [Электронный ресурс] : учебное пособие для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненной группы направлений подготовки 04.00.00 Химия / Т.А. Ткачева, Т. В. Левенец; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования "Оренбург. гос. ун-т". – Оренбург : ОГУ. – 020. – 166 с. – Загл. с тит. экрана.
ISBN 978-5-7410-2450-8

В учебном пособии приведен теоретический материал по основным разделам коллоидной химии, вопросы для самостоятельной подготовки студентов, задачи и примеры решения, лабораторные работы и вопросы для их защиты.

Учебное пособие предназначено для теоретической подготовки и организации самостоятельной работы студентов по учебной дисциплине «Коллоидная химия», обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненной группы направлений подготовки 04.00.00 Химия.

УДК 544.79(075.8)

ББК 24.6я73

© Ткачева Т.А.,

Левенец Т.В., 2020

ISBN 978-5-7410-2450-8

© ОГУ, 2020

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение | 5 |
| 1 Коллоидное состояние вещества | 6 |
| 1.1 История коллоидной химии | 6 |
| 1.2 Классификация дисперсных систем | 8 |
| 1.3 Получение и очистка дисперсных систем | 12 |
| 1.4 Лабораторная работа 1 Получение коллоидных растворов различными методами..... | 19 |
| 1.5 Молекулярно - кинетические и реологические свойства | 22 |
| 1.5.1 Броуновское движение..... | 22 |
| 1.5.2 Диффузия..... | 24 |
| 1.5.3 Седиментация | 26 |
| 1.5.4 Диффузионно-седиментационное равновесие | 32 |
| 1.5.5 Осмотическое давление коллоидных растворов | 37 |
| 1.5.6 Структурообразование в дисперсных системах. Реологические свойства..... | 38 |
| 1.6 Оптические свойства | 44 |
| 1.7 Электрокинетические явления | 46 |
| 1.8 Устойчивость и разрушение коллоидных растворов | 61 |
| 1.8.1 Кинетика коагуляции. Теория Смолуховского | 65 |
| 1.8.2 Кинетика медленной коагуляции. Теория Фукса | 69 |
| 1.9 Лабораторная работа 2 Устойчивость дисперсных систем. Коагуляция..... | 71 |
| 1.10 Лабораторная работа 3 Получение и свойства эмульсий..... | 73 |
| 2 Поверхностные явления..... | 78 |
| 2.1 Особые свойства поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение | 78 |
| 2.1.1 Методы определения коэффициента поверхностного натяжения | 81 |
| 2.1.2 Факторы, влияющие на коэффициент поверхностного натяжения | 84 |
| 2.2 Адгезия. Когезия. Смачивание | 86 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 2.3 | Адсорбция..... | 89 |
| 2.3.1 | Основы термодинамики поверхностного слоя..... | 90 |
| 2.3.2 | Адсорбция на границе «твердое тело – газ»..... | 94 |
| 2.3.3 | Адсорбция на границе «жидкость – газ» | 98 |
| 2.3.4 | Адсорбция на границе «твердое тело – жидкость» | 104 |
| 2.3.5 | Кинетика адсорбции. Динамическое уравнение адсорбции. Уравнение Френкеля..... | 106 |
| 2.4 | Лабораторная работа 4 Исследование взаимосвязи между поверхностным натяжением и адсорбцией | 111 |
| 2.5 | Лабораторная работа 5 Адсорбция на границе «твердое тело – жидкость» | 122 |
| 2.6 | Лабораторная работа 6 Кинетика набухания высокомолекулярных соединений..... | 127 |
| 3 | Задания для самостоятельного решения | 132 |
| | Вопросы к экзамену | 158 |
| | Список использованных источников | 161 |
| | Приложение А «Золотые числа» | 163 |
| | Приложение Б Значение коэффициента поверхностного натяжения жидкостей при 293 К | 164 |
| | Приложение В Значения констант K и α в уравнении Марка – Хаувинка..... | 165 |

Введение

Коллоидная химия является одним из разделов физической химии. Предметом изучения в коллоидной химии являются дисперсные системы, особые свойства вещества в коллоидном состоянии и поверхностные явления.

Теоретическая часть коллоидной химии позволяет понять физико-химическую суть процессов, происходящих в дисперсных системах, и использовать их в практических целях в нефтехимии, биотехнологии, нанохимии, при решении экологических задач.

В данном учебном пособии приведен материал, касающийся основных, базовых вопросов коллоидной химии. Рассмотрены основные свойства веществ в коллоидном состоянии, а также такие поверхностные явления как поверхностное натяжение, смачивание, адсорбция. Теоретический материал сопровождается таблицами, иллюстрациями и достаточным количеством математических формул. Кроме этого, приведены методы определения поверхностного натяжения, большое внимание уделено седиментационному анализу.

Материал пособия предполагает наличие у студентов базовых знаний по общей и неорганической, физической и аналитической химии.

1 Коллоидное состояние вещества

1.1 История коллоидной химии

Термин «коллоиды» используется с середины 19 в. и описывает растворенные вещества, которые не проходят через мембраны с очень тонкими порами и не обнаруживают заметной диффузии (крахмал, клей, желатина).

Основоположником коллоидной химии принято считать Т. Грэма, выполнившего в 60-х гг. 19 в. первые систематические исследования коллоидных систем (золей). Огромный вклад в становление коллоидной химии внес русский химик П.П. фон Веймарн, который в начале 20 в. показал, что коллоидное состояние – всеобщее состояние материи и сформулировал принцип универсальности дисперсного состояния (рисунок 1).

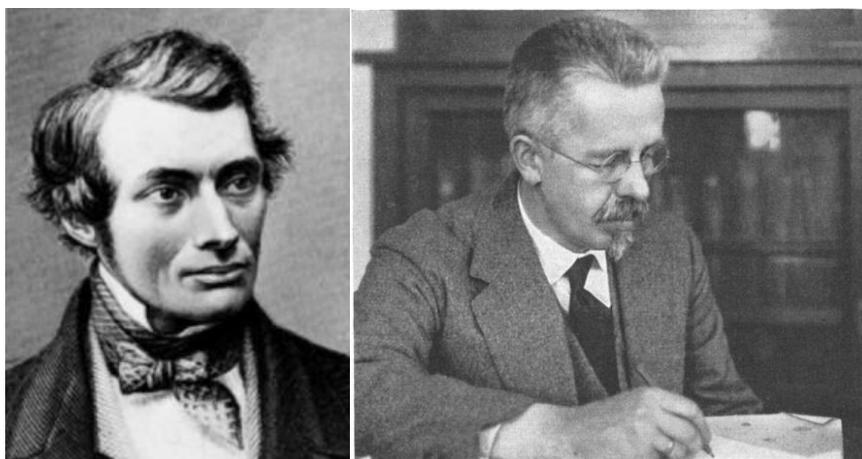


Рисунок 1 – Основоположники коллоидной химии Т. Грэм и П.П. фон Веймарн

Впоследствии коллоидная химия включила в себя результаты, полученные в других областях физики и химии, и в конце 19 века - начале 20 века сформировалась в самостоятельный раздел химии.

Развитые в 1853 г. Г. фон Гельмгольцем представления о строении ДЭС позволили дать объяснение электрокинетическим и электрокапиллярным явлениям. Создание Рэлеем теории рассеяния света способствовало количественному изучению оптических свойств коллоидных систем. Исследование Ж. Перреном, Т. Сведбергом, Р. Зигмонди (Нобелевская премия, 1925 г.) броуновского движения коллоидных частиц на основе теории, разработанной в 1905 году А. Эйнштейном и М. Смолуховским, позволило доказать реальность существования молекул и правильность молекулярно-кинетических представлений.

На основе предложенной в 1917 г. И. Ленгмюром кинетической теории адсорбции были разработаны методы исследования состояния молекул ПАВ в мономолекулярных слоях. В 1928 г. П.А. Ребиндер открыл адсорбционное понижение прочности и в 40-50 –х гг. на основе развития этого направления и исследования структурообразования в дисперсных системах создал физико-химическую механику. Физическая теория устойчивости коллоидных систем была разработана в 1937 г. Б.В. Дерягиным совместно с Л.Д. Ландау и независимо от них Э. Фервеем и Я. Овербеком (теория ДЛФО).

Согласно современным представлениям, коллоидная химия – физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений.

По определению Б.П. Жукова: Коллоидная химия – это физико-химическая дисциплина, изучающая свойства высокодисперсных гетерогенных систем на основе поверхностных явлений, а также физико-химические свойства ВМС и их растворов.

В коллоидных системах вещества содержатся в высокодисперсном состоянии. Количественные изменения приводят к возникновению новых свойств.

1.2 Классификация дисперсных систем

Существует несколько классификаций дисперсных систем по различным признакам.

1) По размеру частиц дисперсной фазы.

Особенность коллоидного состояния вещества заключается в том, что при измельчении (увеличении степени дисперсности) любого твердого тела сохраняются постоянными его объем и масса, но увеличивается его суммарная поверхность. При этом проявляются новые свойства вещества.

Дисперсность приводит к резкому увеличению поверхности раздела фаз между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Для оценки межфазной границы раздела фаз используют удельную величину $S_{уд}$, единицей измерения которой является $[м^2/кг]$. Удельную величину $S_{уд}$ вычисляют по формуле:

$$S_{уд} = \frac{S}{M}, \quad (1)$$

где S – поверхность раздела фаз;

M – масса дисперсной фазы.

Для частиц одного и того же размера r удельная величина $S_{уд}$ может быть вычислена по формуле:

$$S_{уд} = S_1 n \quad (2)$$

где n – число частиц в 1 кг дисперсной фазы;

S_1 – поверхность одной частицы.

Число сферических частиц n в 1 кг дисперсной фазы вычисляют по формуле:

$$n = (4/3\pi r^3 \rho)^{-1} \quad (3)$$

Учитывая, что поверхность сферической частицы, то есть S_1 , равна $4\pi r^2$, получаем формулу для расчета удельной величины $S_{уд}$

$$S_{уд} = \frac{3}{r\rho} \quad (4)$$

Таким образом, различают следующие типы дисперсных систем:

1. Высокодисперсные (коллоидные) системы – системы, содержащие частицы с размерами от нескольких нанометров до долей микрона, удельная межфазная поверхность которых может составлять десятки, сотни, а иногда и тысячи квадратных метров на один грамм дисперсной фазы.

2. Среднедисперсные системы – системы с размером частиц 10^{-5} - 10^{-7} м.

3. Грубодисперсные системы – системы, частицы дисперсной фазы которых имеют размеры больше 1 мкм (10^{-4} – 10^{-2} см), удельная поверхность таких НДС менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$. К системам данного типа относят суспензии, эмульсии, порошки.

Большинство НДС – это склонные к седиментации средне- и грубодисперсные системы, к которым, например, относятся остаточные фракции при н.у. и в процессе деасфальтизации низкомолекулярными алканами, некоторые нативные, то есть не подвергшиеся термической деструкции, нефти.

Разбавленные суспензии асфальтенов в алканах от n -пентана до n -гексадекана полидисперсны и кинетически неустойчивы; размеры асфальтеновых частиц в них, определенные седиментационным методом анализа, составляют преимущественно от 1 до 40 мкм.

2) По агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы (таблица 1).

Таблица 1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы

| Агрегатное состояние | | Обозначение | Название | | Пример |
|----------------------|---------------------|-------------|-----------------------|--------------|--|
| Дисперсной фазы | Дисперсионной среды | | Общее | Частное | |
| Жидкость | Газ | ж/г | Аэрозоль | Туман | Туман, образованный каплями углеводородных жидкостей в воздухе, газах |
| Твердое | Газ | т/г | | Дым | Дымы, измельченный технический углерод |
| Газ | Жидкость | г/ж | Гидрозо́ль (лио́золь) | Пена | Пены, нефтяное сырье в процессе перегонки, ректификации |
| Жидкость | Жидкость | ж/ж | | Эмульсия | Молоко, системы «масло – растворитель» вблизи критической температуры растворения, водонефтяная эмульсия |
| Твердое | Жидкость | т/ж | | Суспензия | Охра, кисель, крекинг-остатки, смолы пиролиза, мазуты гудроны, пеки |
| Газ | Твердое | г/т | - | Твердые пены | Пенопласт, поролон, нефтяной углерод |
| Жидкость | Твердое | ж/т | | | Жемчуг, петролатум, гач, церезин |
| Твердое | Твердое | т/т | | | Цветные стекла, сплавы, нефтяной углерод различной степени анизотропности |

3) По характеру взаимодействия между дисперсионной средой и дисперсной фазой (классификация П.А. Ребиндера).

Данное разделение основано на значении величины удельной свободной межфазной энергии, которую ввел П.А. Ребиндер.

Удельная свободная межфазная энергия u_m вычисляется по формуле:

$$u_m = \frac{\gamma RT}{N_A r^2}, \quad (5)$$

где r – средний размер частиц, участвующих в броуновском движении;

γ – безразмерный множитель;

R – универсальная газовая постоянная;

N_A – число Авогадро;

T – температура, К.

При комнатной температуре (около 300 К) для частиц радиусом около 10^{-8} м $u_m = 10^{-4}$ Дж/м².

Величина удельной свободной межфазной энергии используется для расчета критерия Щукина-Ребиндера σ :

$$4\pi r^2 \sigma = \gamma k T, \quad (6)$$

где r – размер частиц;

T – температура;

k – постоянная Больцмана;

γ – безразмерный множитель.

При нормальных условиях $\sigma_{\text{крит}}$ имеет значение от 0,01 до 0,1 мН/м.

Согласно данной классификации выделяют два типа систем:

1. Лиофильные ($\sigma < \sigma_{\text{крит}}$), для которых характерны малые значения межфазной поверхностной энергии, не превышающие граничное значение, определяемое энергией теплового движения. Общей чертой лиофильных нефтяных

дисперсных систем является их самопроизвольное образование за счет коллоидного растворения под действием энтропийного фактора. Для обозначения элемента дисперсной фазы лиофильных нефтяных дисперсных систем употребляют общеизвестный термин «мицелла». В полигетерофазной нефтяных дисперсных системах могут сосуществовать как сложные структурные единицы лиофобных нефтяных систем, так и мицеллы естественных ПАВ (поверхностно-активных веществ) нефтяного происхождения, поскольку мицеллообразование является процессом, конкурирующим с адсорбцией ПАВ на границе раздела сред.

2. Лиофобные нефтяные дисперсные системы с межфазным натяжением $\sigma > \sigma_{\text{крит}}$ относятся к лиофобным системам и характеризуются наличием резко выраженной границы раздела фаз. Такие системы являются термодинамически неравновесными. Длительное существование лиофобных нефтяных дисперсных систем требует образования адсорбционно-сольватных слоев на границе раздела «дисперсная фаза – дисперсионная среда». Образование подобных слоев из молекул поверхностно-активных веществ нефтяного происхождения уменьшает значение межфазного натяжения и препятствует коагуляции частиц дисперсной фазы. Таким образом, дисперсная фаза лиофобных нефтяных дисперсных систем имеет сложное строение, именно для ее обозначения принят термин *сложная структурная единица (ССЕ)*.

1.3 Получение и очистка дисперсных систем

Все дисперсные системы получают двумя основными методами.

1. Метод диспергирования – это измельчение крупных частиц до более мелких, сопровождающееся резким увеличением площади поверхности раздела фаз. Методом диспергирования получают частицы с поперечным размером $a \geq 10^{-5}$ см.

Преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхности энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы над системой, которая может быть осуществлена следующими способами:

а) механическим – с помощью дробилок, мельниц, жерновов;

б) ультразвуковым – диспергирование за счет разрывающих усилий волн с более высокой частотой, чем частота слышимого звука (от 15000 Гц до 20000 Гц);

в) электрическим (метод Бредига, метод Сведберга, метод Рогинского и Шальникова).

Метод Бредига заключается в том, что к двум электродам из металла, золь которого получают и погруженным в жидкость, которая станет дисперсионной средой, подводят электрический ток (рисунок 2). Между электродами изменяют расстояние таким образом, чтобы образовалась электрическая дуга. Металл испаряется, образуются пары, которые конденсируются в холодной жидкости в виде коллоидных частиц. Метод не применим для получения золь металлов в органических растворителях, так как при данных условиях они обугливаются.

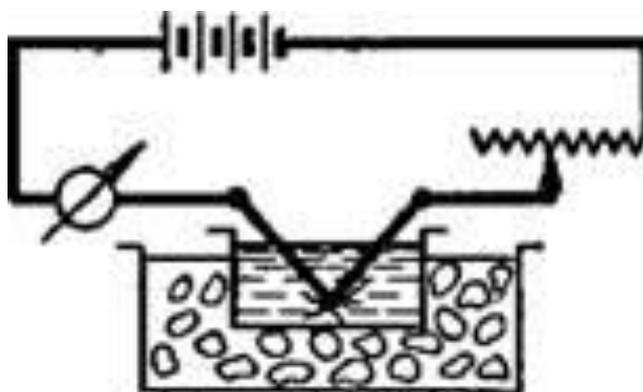
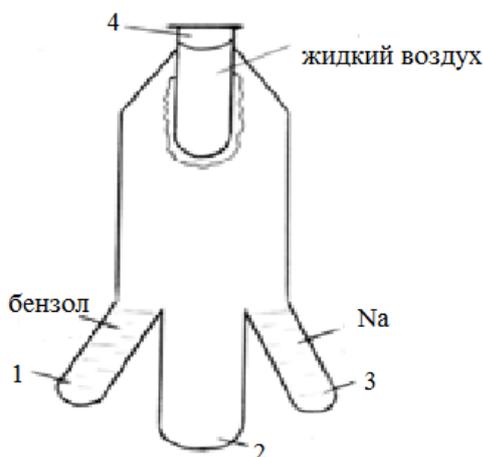


Рисунок 2 – Схема прибора для получения коллоидных растворов методом Бредига

Метод Сведберга – усовершенствованный метод Бредига, основанный на применении переменного тока высокой частоты, при использовании которого понижается температура электрической дуги.

Метод Рогинского и Шальникова

В сосуд 1 помещают растворитель, а в сосуд 3 – вещество, которое должно быть диспергировано. Сосуды 1 и 3 по отдельности подогревают электрическими нагревателями. При этом оба вещества конденсируются на сосуде 4 в соотношении, которое определяется соотношением температур в сосудах 1 и 3. Затем жидкий воздух удаляют из сосуда 4. При этом твердая смесь на его стенках остывает и в виде коллоидной дисперсии стекает в сосуд 2 (рисунок 3). Метод Рогинского и Шальникова позволяет получать коллоидные дисперсии в очень чистом виде. Например, красно-фиолетовые золи натрия в бензоле и других органических растворителях.



1 – отросток для бензола, 2 – отросток для сбора коллоидного раствора, 3-отросток для металлического натрия, 4 – пробирка с жидким воздухом

Рисунок 3 – Схема прибора Рогинского и Шальникова

Следует заметить, что методы Бредига, Сведберга, а также Рогинского и Шальникова можно отнести к переходным, являющимся и диспергационными, и конденсационными.

2. Метод конденсации (конденсирование) – это процесс слипания мелких частиц (включая атомы и молекулы) с образованием более крупных частиц.

Большинство устойчивых коллоидных растворов получают методом конденсации.

Существуют следующие способы:

а) Физическая конденсация – это пропускание паров вещества через слой растворителя. Если вещество не растворяется в растворителе, то при охлаждении паров происходит их конденсация, вещество превращается в дисперсную фазу и образуется золь (пары серы пропускают через слой воды, пары ртути – через воду).

б) Физико-химическая конденсация - замена растворителя. Если вещество хорошо растворимо в первом растворителе, но не растворяется во втором, то при прибавлении избытка второго растворителя к раствору вещества в первом растворителе, образуется золь вещества во втором растворителе.

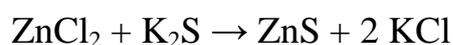
в) Химическая конденсация. Для образования коллоидных растворов при химической реакции необходимо выполнение следующих условий:

– Реагирующие растворы должны быть сильно разбавленными, в противном случае образуется осадок.

– В результате химической реакции должно образовываться трудно растворимое соединение.

– Одно из реагирующих веществ должно быть в избытке (стабилизатор системы).

Последовательность образования коллоидных растворов рассмотрим на примере химической реакции:



При условии, что ZnCl_2 был взят в избытке, состав конечной системы будет следующим: ZnS , K^+ , Cl^- , Zn^{2+} (изб.)

1) Образование агрегата в результате слипания молекул ZnS

$[\text{m ZnS}]$ – агрегат

2) Образование ядра в результате ионной адсорбции

$[m \text{ZnS}] \cdot n \text{Zn}^{2+}$ – ядро

3) Образование коллоидной частицы – гранулы

$\{ [m \text{ZnS}] \cdot n \text{Zn}^{2+} 2(n-x) \text{Cl}^- \}^{2x+}$ гранула

$2(n-x) \text{Cl}^-$ – противоионы адсорбционного слоя (слой 2)

4) Образование электронейтральной мицеллы

$\{ [m \text{ZnS}] \cdot n \text{Zn}^{2+} 2(n-x) \text{Cl}^- \}^{2x+} \cdot 2x \text{Cl}^-$ – мицелла

$2x \text{Cl}^-$ – противоионы диффузионного слоя

О процессе коллоидообразования можно судить по окраске, электропроводности и другим физико-химическим свойствам растворов. По мере увеличения размеров частиц окраска переходит от красной и пурпуровой к синей и фиолетовой, причем наиболее интенсивная окраска наблюдается в растворах средней дисперсности. В качестве восстановителей металлов применяют гидразингидрат, сахар, непредельные углеводороды, алкалоиды и др.

Устойчивость гидрозолей металлов можно повысить, добавляя к ним высокомолекулярные соединения.

Ученым удалось доказать (группа сотрудников под руководством Каргина), что частицы свежеприготовленных золей золота и других металлов находятся в аморфном состоянии, дают бесформенные образования и лишь затем, по мере старения, кристаллизуются.

Пептизация – это процесс перехода вещества из геля в золь под влиянием пептизаторов.

В качестве пептизаторов применяются некоторые поверхностно-активные вещества. Например, пикриновая кислота пептизирует кровяной уголь, олеиновокислый натрий – окись железа, ализарин - окись алюминия, гуминовые кислоты – каолин.

Выделяют несколько видов пептизации:

а) Адсорбционная пептизация – процесс, при котором потенциалопределяющие ионы адсорбируются на поверхности частиц и толщина диффузионного слоя возрастает.

б) Диссолюция – пептизация, сопровождающаяся химической реакцией.

Процесс пептизации подчиняется «правилу осадка» Оствальда: при постоянном количестве пептизатора и возрастающем количестве осадка пептизируемость осадка сначала возрастает, достигает максимума, затем уменьшается (рисунок 4)



а - Зависимость количества осадка, перешедшего в коллоидный раствор, от количества осадка, взятого для растворения (при постоянном количестве пептизатора); б - Зависимость количества осадка, перешедшего в коллоидный раствор, от концентрации введенного пептизатора (при постоянном количестве осадка, взятого для растворения)

Рисунок 4 – Графики, иллюстрирующие «правило осадка» Оствальда

Согласно данному правилу, количество растворившегося осадка зависит от количества осадка, взятого для растворения.

Пептизации в основном подвергаются рыхлые свежесформованные осадки гидроокисей металлов, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Свежеосажденный и быстро промытый осадок гидроксида железа переходит в коллоидный раствор красно-бурого цвета от добавления небольшого количества раствора FeCl_3 (адсорбционная пептизация) или HCl (диссолюция).

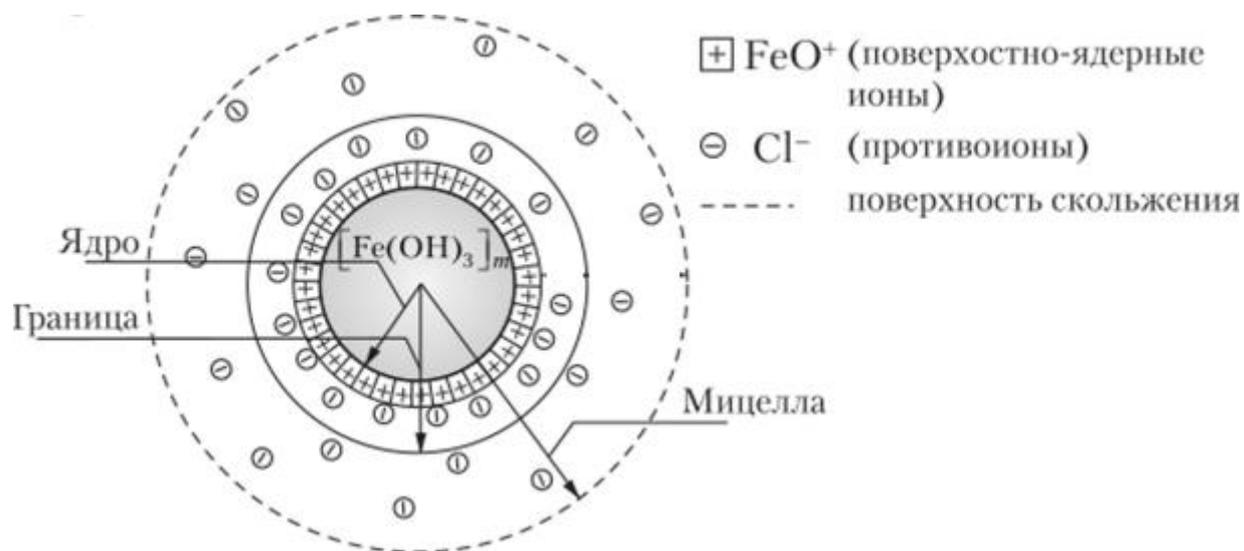


Рисунок 5 – Схема взаимодействия частиц при образовании золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

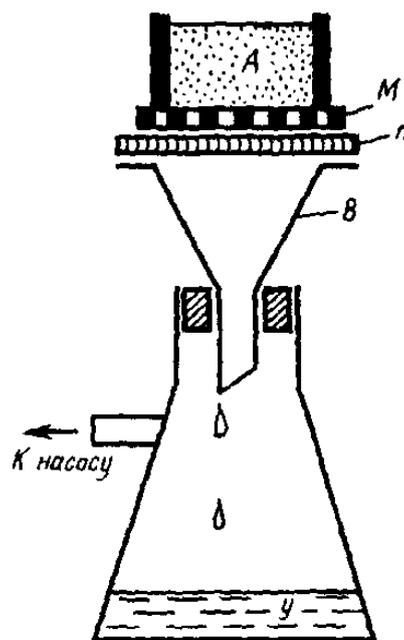
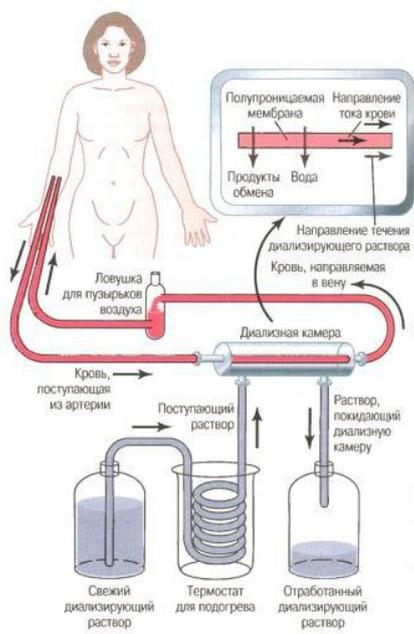
Ионы Fe^{3+} и FeO^+ адсорбируются ядром частицы, сообщая ему положительный заряд и устойчивость (рисунок 5).

Влияние кислотности и щелочности среды на формирование мицеллы особенно наглядно проявляется в амфотерных гидроксидах, например, в $\text{Al}(\text{OH})_3$. В нейтральной или кислой среде ядро частицы из m молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$ адсорбирует на своей поверхности ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и AlOH^{2+} , а ионы OH^- образуют с H^+ среды воду, частица заряжается положительно.

Ее заряд будет тем больше, чем интенсивнее сдвинется равновесие реакции вправо. В щелочной среде ядро частицы адсорбирует анионы $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}^-$ и AlO_2^- , заряжаясь отрицательно; ионы H^+ связываются с анионами OH^- раствора и замещаются во внешнем, диффузном, слое ионами металла щелочи.

Методы очистки зелей

Диализ – метод очистки коллоидных растворов от присутствующих в нем молекулярно-ионных примесей растворенных веществ, основанный на разнице в скоростях диффузии истинно и коллоидно растворенных веществ через полупроницаемую перегородку. Роль полупроницаемых мембран могут выполнять растворы нитро – и ацетилцеллюлозы, задубленного желатина, пергаментная бумага, керамические пористые материалы, ионитовые мембраны.



а - схема диализа при почечной недостаточности; б – простейший прибор для ультрафильтрации: А – коллоидный раствор; М – мембрана; п – пластина, которая является опорой для мембраны; В – воронка; У – ультрафильтрат

Рисунок 6 – Методы очистки зольей

Ультрафильтрация – процесс отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования под давлением через полупроницаемую мембрану, который используется не только и не столько для очистки зольей, а в качестве метода их разделения и концентрирования.

1.4 Лабораторная работа 1 Получение коллоидных растворов различными методами

Цель работы – ознакомление с методами конденсации и пептизации.

Приборы и реактивы: 2%-ный и 5%-ный растворы хлорида железа(III) FeCl_3 ; 0,1%-ные растворы гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, сульфата меди CuSO_4 , соляной кислоты HCl , гидроксида натрия NaOH ; 1%-ный раствор

тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 1,5%-ный раствор перманганата калия KMnO_4 ; колбы на 100 мл; фильтры.

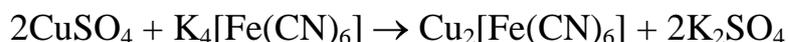
Опыт № 1. Получение золя гидроксида железа (реакция гидролиза).

Выполнение опыта. В конической колбе нагревают до кипения 95 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, выключают обогрев и небольшой струёй вливают пипеткой в кипящую воду 5 мл 2%-ного раствора хлорида железа.

Образуется гидрозоль гидроксида железа интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный хлоридом железа. Золь должен быть совершенно прозрачным в проходящем свете. Сравните цвет золя с цветом исходного раствора хлорида железа. Напишите формулу мицеллы.

Опыт № 2. Получение золя гексацианоферрата(II) меди (реакция двойного обмена).

Выполнение опыта. К 20 мл 0,1%-ного раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ приливают 1 мл 1%-ного раствора сульфата меди CuSO_4 . Полученный золь имеет коричнево – красный цвет:



Напишите формулы мицелл, если в избытке CuSO_4 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Опыт № 3. Получение золя диоксида марганца (реакция восстановления).

Выполнение опыта. В коническую колбу пипеткой вносят 5 мл 1,5%-ный раствор перманганата калия KMnO_4 , дистиллированной воды до 50 мл и по каплям 2 мл 1%-ный раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до вишнево – красной окраски. Получается вишнево – красный золь диоксида марганца.

Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до диоксида марганца:

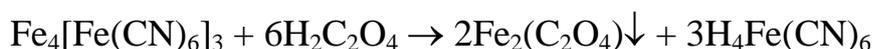


Напишите формулу мицеллы (стабилизатор KMnO_4).

Опыт № 4. Получение золя берлинской лазури (гексацианоферрата(II) железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) методом пептизации.

Выполнение опыта. К 5 мл 2%-ного раствора хлорида железа FeCl_3 прибавляют 1 мл насыщенного раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

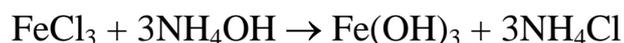
Полученный осадок берлинской лазури отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. Затем осадок на фильтре промывают обрабатывают 0,1 М раствором щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Фильтрат собирают. При получении берлинской лазури протекают реакции:



Напишите формулу мицеллы берлинской лазури, учитывая преимущественную адсорбцию многовалентного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Опыт № 5. Получение золя гидроксида железа методом пептизации.

Выполнение опыта. В колбу наливают 20 мл 5%-ного раствора хлорида железа, 10 мл дистиллированной воды и добавляют раствор аммиака до полного осаждения гидроксида железа. Полученную смесь отфильтровывают (если фильтр непрозрачный, то добавляют на фильтр несколько капель раствора аммиака). Осадок промывают дистиллированной водой до исчезновения запаха аммиака. Затем осадок снимают лопаточкой с фильтра и переносят в стакан или колбу, добавляют 80 мл воды, взбалтывают до получения однородной взвеси и разливают по 20 мл в три пронумерованные колбы. В первую колбу приливают 10 мл 2%-ного раствора хлорида железа(III) FeCl_3 , во вторую 10 мл 0,1 М раствора HCl . Третья колба служит для сравнения. Содержимое первой и второй колб нагревают на водяной бане от 40 °С до 50 °С в течение 20 мин, периодически взбалтывая. После этого содержимое всех колб отфильтровывают в отдельные пробирки, обращая внимание на цвет фильтрата:



Напишите формулу мицеллы (стабилизатор FeCl_3). Объясните изменения, происходящие при добавлении растворов 2%-ного раствора хлорида железа(III) FeCl_3 и 0,1 М раствора HCl .

Контрольные вопросы и задания:

1. Конденсационные способы получения дисперсных систем. В чем их преимущества и недостатки?
2. Диспергационные способы получения дисперсных систем. В чем их преимущества и недостатки?
3. Что такое пептизация?
4. Каковы методы очистки дисперсных систем?
5. Получение и разрушение эмульсий, пен, аэрозолей.
6. Условия образования и строение мицелл при заданной химической реакции.

1.5 Молекулярно - кинетические и реологические свойства

1.5.1 Броуновское движение

Броуновское движение проявляется в хаотическом непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения.

В зависимости от размера частиц их движение может принимать различные формы. Частицы могут перемещаться поступательно в самых разнообразных направлениях. Траектория движения частиц представляет собой ломаную линию совершенно неопределенной конфигурации.

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина среднего сдвига частицы Δ или среднеквадратичный сдвиг за время t . Смещением или сдвигом частицы называют расстояние между проекциями начальной 1 и конечной 2 точек траекторий на ось смещений. Смещения одинаково вероятны как слева направо, так и в противоположном направлении. Поэтому при вычислении среднего смещения за большой промежуток времени Δ может быть равно нулю. В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную величину всех смещений без учета направления движения по формуле:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n}{n}}, \quad (7)$$

где n – число смещений (число отрезков ломаной линии);

Δ_i – отдельные проекции смещения частицы на ось x .

А. Эйнштейном и М. Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время t , можно рассчитать по формуле:

$$\Delta^2 = \frac{RT}{3\pi\eta r N} t, \quad (8)$$

где R – универсальная газовая постоянная,

T – абсолютная температура;

η – вязкость среды;

r – радиус взвешенных частиц;

N_A – постоянная Авогадро;

t – время.

Из уравнения Эйнштейна – Смолуховского следует, что величина Δ^2 обратно пропорциональна радиусу частицы r . Чем крупнее частица, тем меньше величина

ее смещения. С увеличением размера частиц, прежде всего, прекращается поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается колебательное.

При изучении броуновского движения было открыто явление флуктуаций в распределении частиц, что явилось важным шагом в развитии статистических методов исследования.

1.5.2 Диффузия

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием теплового (или броуновского) движения.

Броуновское движение хаотично и беспорядочно. Но если в системе имеются участки с различной концентрацией частиц, то суммарное число смещений будет всегда больше со стороны участка с высокой концентрацией и высоким химическим потенциалом μ в сторону участка более разбавленного и с меньшим химическим потенциалом. В конце концов концентрации и химические потенциалы по всему объему выравниваются.

Процесс диффузии идет самопроизвольно, так как он сопровождается увеличением энтропии системы. Равномерное распределение вещества в системе отвечает наиболее вероятному ее состоянию.

Количественно диффузия может быть выражена уравнением первого закона Фика в дифференциальной формуле:

$$\frac{dm}{dt} = DS \left(-\frac{dc}{dx}\right), \quad (9)$$

где $\frac{dm}{dt}$ – масса вещества, продиффундировавшего за единицу времени;

D – коэффициент диффузии;

S – площадь сечения, через которое идет диффузия;

$-\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации (знак минус указывает, что диффузия идет в

сторону уменьшения концентрации).

Физический смысл коэффициента диффузии D заключается в том, что он равен массе вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном единице. D – это количественная мера диффузии в стандартных условиях.

А. Эйнштейн показал, что коэффициент диффузии связан с размером диффундирующих частиц уравнением:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (10)$$

где r – радиус сферических частиц, размер которых намного больше размера молекул растворителя;

T – температура;

η – вязкость;

N_A – число Авогадро.

Уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии является одним из основных в коллоидной химии. С его помощью можно определить размер частиц золь и молекулярную массу полимеров. Для это надо лишь экспериментальным путем найти значение коэффициента диффузии D .

Для определения величины D необходимо измерить скорость изменения концентрации в слое раствора, в котором происходит диффузия. Концентрацию чаще всего определяют оптическими методами, измеряя показатель преломления или оптическую плотность раствора.

1.5.3 Седиментация

Седиментацией называют процесс оседания частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести.

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц ρ и среды ρ_0 и вязкостью среды η . По закону Стокса, скорость оседания шарообразных частиц с радиусом r вычисляется по формуле:

$$v = \frac{m \cdot g}{B} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}, \quad (11)$$

где r – радиус частиц;

ρ – плотность частиц дисперсной фазы;

ρ_0 – плотность дисперсионной среды;

η – вязкость среды.

Если частицы легче среды (например, капли в эмульсиях), то разность $(\rho - \rho_0)$ имеет знак минус и, согласно тому же закону, частицы всплывают, а не оседают. Измерив скорость оседания частиц, можно по уравнению Стокса вычислить их радиус.

Седиментационный анализ – это метод определения размеров частиц и функции распределения их по размерам, основанный на различии скоростей оседания в поле силы тяжести частиц разного размера.

Если Q – общая масса дисперсной фазы, H – первоначальная высота столба суспензии, например, в цилиндре, то Q/H – масса дисперсной фазы в объеме, приходящаяся на единицу длины столба суспензии. При скорости осаждения частиц v в течение времени τ вещество осядет из столба длиной $v\tau$, то есть масса

осевшего вещества выразится уравнением (12):

$$m = \frac{Q}{H} v \tau, \quad (12)$$

где Q – общая масса дисперсной фазы;

H – первоначальная высота столба суспензии, например, в цилиндре;

v – скорость осаждения частиц;

τ – время осаждения.

Эта зависимость отражает кинетику седиментации в монодисперсной системе. Так как величины Q , H и v постоянны, то масса осевших частиц из монодисперсной системы пропорциональна времени седиментации. Эта линейная зависимость представлена на рисунке 7.

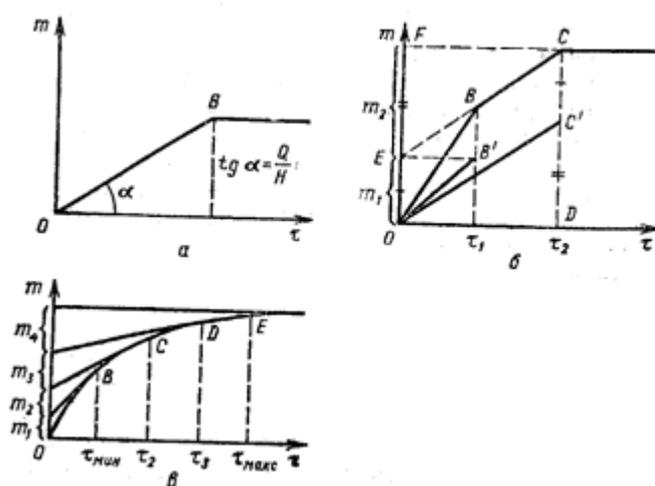


Рисунок 7 – Кривые седиментации монодисперсной (а), бидисперсной (б), полидисперсной (в) систем.

В точке B седиментация заканчивается и масса осевших частиц не изменяется. Тангенс угла наклона прямой α характеризует скорость оседания дисперсной фазы. Если принять, что частицы имеют сферическую форму и соблюдается закон Стокса, то, используя формулу (11), получим формулу:

$$m = \frac{2Qg(\rho - \rho_0)\tau r^2}{9H\eta} \quad (13)$$

Отсюда выразим радиус частицы в виде формулы:

$$r = \sqrt{\frac{9H\eta m}{2Qg(\rho - \rho_0)\tau}} \quad (14)$$

Таким образом, определяя экспериментально зависимость массы осевшего осадка от времени, можно рассчитать размер частиц.

При дисперсионном анализе полидисперсных систем определяют время осаждения частиц отдельных фракций, рассчитывают скорости их осаждения и соответствующие им размеры частиц. Для этого сначала получают зависимость массы осевшего осадка от времени, строят график этой зависимости, называемой кривой седиментации, по которому затем определяют все необходимые дисперсной системы.

Имеются графические и аналитические методы расчета кривой седиментации. Несмотря на большее совершенство и точность аналитических методов, здесь рассматривается один из графических методов, как наиболее наглядный и простой. Как показано выше, процесс седиментации монодисперсной системы графически выражается прямой OB , показанной на рисунке 7а. Седиментация из смеси двух монодисперсных систем, различающихся размерами частиц, характеризуется зависимостью $m = f(\tau)$, которая графически представляет собой ломаную линию OBC (рисунок 7б). Линия EC отражает седиментацию мелкой фракции. Переносим ее в начало координат, получим зависимость, выражающую осаждение только мелкой фракции. Эта зависимость представлена на рисунке 7б прямой OC' . Из рисунка 7б видно, что отрезки CC' и CD' отвечают массам соответственно крупной и мелкой фракций, следовательно, $CC' = OE$ и $C'D = EF$. Таким образом, отрезок OE характеризует массу частиц крупной фракции, а

отрезок EF – массу частиц мелкой фракции. Отсюда следует, что продолжение линейной зависимости осаждения мелкой (второй) фракции (прямой BC) до пересечения с осью ординат приводит к разделению последней на отрезки, отвечающие массам последовательно осажденных фракций.

Типичная кривая седиментации реальной полидисперсной системы представлена на рисунке 7в. Эту кривую можно представить как ломаную линию, отвечающую бесконечно большому числу фракции. Кривая седиментации, представленная на рисунке 7в, разделена на четыре участка, соответствующих выбранным временам полного осаждения фракций ($\tau_{\text{мин}}$, τ_2 , τ_3 , $\tau_{\text{макс}}$). Такое разделение кривой лучше проводить после предварительного определения времени осаждения самой крупной и самой мелкой фракций. Полному осаждению самой крупной фракции отвечает $\tau_{\text{мин}}$. Время осаждения самой мелкой фракции соответствует времени окончания накопления осадка $\tau_{\text{макс}}$. В точках кривой, отвечающих моментам окончания осаждения фракций (B , C , D , E) проводят касательные до пересечения с осью ординат, на которой получают отрезки, соответствующие массам фракций частиц. Зная высоту столба суспензии и время полного осаждения фракций, можно по формуле (11) определить скорость осаждения и по формулам (13) или (14) рассчитать радиус частиц каждой фракции. Очевидно, что применительно к полидисперсным системам этот радиус является граничным для соседних фракций, а средний радиус фракции тем ближе отражает истинное значение, чем на большее число фракций разделена полидисперсная система.

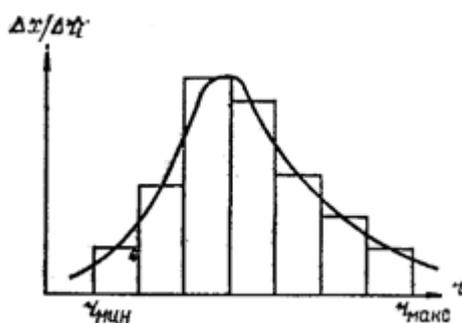


Рисунок 8 – Дифференциальная кривая распределения частиц

полидисперсной системы по радиусам

Результаты дисперсионного анализа полидисперсных систем представляют также в виде кривых распределения частиц по размерам, характеризующих степень пол и дисперсности системы.

Кривая распределения является наглядной и удобной характеристикой полидисперсности системы, по которой легко определить содержание различных фракций. Обычно сначала строят интегральную кривую распределения, проводят ее выравнивание с учетом точности получаемых средних значений радиусов частиц фракций и затем по ней строят дифференциальную кривую распределения. Но иногда дифференциальную кривую строят сразу. Такое построение показано на рисунке 8. На оси абсцисс откладывают значения радиусов; на ось ординат наносят отношение приращения массовых долей к разности радиусов частиц соседних фракций $\Delta x / \Delta r_i$. Построив на графике отдельные прямоугольники для каждой фракции (гистограмму) и соединив плавной кривой середины их верхних сторон, получают дифференциальную кривую распределения частиц полидисперсной системы по размерам. Чем меньше отличается $r_{мин}$ от $r_{макс}$ и чем больше максимум кривой распределения, тем ближе система к монодисперсной.

Количественно дисперсность полидисперсных систем выражают через средние значения размеров частиц, их массы, объема, молекулярной массы и других параметров. Различают три способа расчета средних значений этих параметров:

- среднечисленное значение

$$\bar{Y}_{сч} = \frac{\sum n_i Y_i}{\sum n_i} = \sum \frac{n_i}{\sum n_i} Y_i = \sum X_{ni} Y_i ; \quad (15)$$

- среднеповерхностное значение

$$\bar{Y}_{сн} = \frac{\sum n_i x_i^2 Y_i}{\sum n_i x_i^2} = \sum \frac{n_i x_i^2}{\sum n_i x_i^2} Y_i = \sum X_{ni} Y_i ; \quad (16)$$

- среднеобъемное или среднемассовое значение

$$\bar{Y}_{см} = \frac{\sum n_i x_i^3 Y_i}{\sum n_i x_i^3} = \sum \frac{n_i x_i^3}{\sum n_i x_i^3} Y_i = \sum X_{mi} Y_i , \quad (17)$$

где Y – величина, среднее значение которой (\bar{Y}) рассчитывается;

n_i – число частиц в данной фракции;

x_i – размер частиц i -й фракции;

X_{ch} , X_{ni} , X_{mi} – соответственно численные, поверхностные и объемные (массовые) доли от общего числа частиц, их поверхности и объема (массы).

Порядок расчета по представленным соотношениям понятен из их записей. Если нужно определить, например, среднеповерхностный диаметр частиц в полидисперсной системе, то воспользовавшись формулой (16), получим выражение:

$$d_{СП} = \frac{\sum n_i d_i^2 d_i}{\sum n_i d_i^2} = \sum \frac{n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^2} d_i = \sum X_{ni} d_i \quad (18)$$

В монодисперсной системе $\bar{Y}_{сч}$, $\bar{Y}_{сн}$, $\bar{Y}_{см}$ имеют одинаковые значения, а в полидисперсной системе они различны. Чем выше полидисперсность, тем сильнее различаются эти величины. Такая закономерность обусловлена относительным возрастанием роли поверхности и еще сильнее – числа частиц по сравнению с объемом или массой при уменьшении их размера. Поэтому часто полидисперсность систем характеризуют отношением:

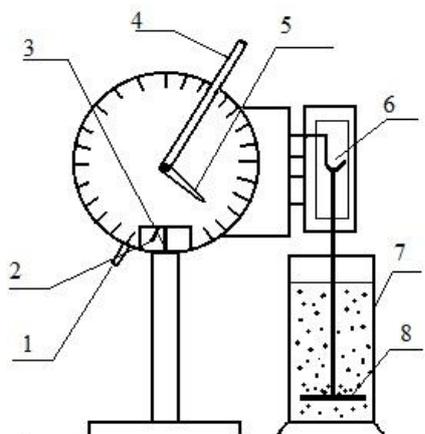
$$P = \bar{Y}_{сч} / \bar{Y}_{см} \quad (19)$$

Это соотношение всегда меньше единицы; для монодисперсной системы оно равно единице.

Необходимо отметить, что разные методы определения размеров частиц могут давать различные значения среднего размера. Это связано с тем, что

принципы методов определения дисперсности могут быть основаны на свойствах, зависящих от числа частиц, или от их поверхности, или от объема (массы).

Большими преимуществами обладает метод седиментационного анализа, предложенный Оденем, который измерял увеличение массы осадка за определенное время в чашечке, опущенной в суспензию. Чашечка была связана с чувствительными весами, по показаниям которых можно было сразу определять зависимость массы осевшего осадка от времени и строить кривую седиментации. В качестве весов Н. А. Фигуровским предложена кварцевая нить, за прогибом которой под действием силы тяжести нарастающего осадка следят с помощью отсчетного микроскопа. Измерения упрощаются, если деформация нити пропорциональна массе (выполняется закон Гука). В настоящее время для этих целей широко пользуются торсионными весами (рисунок 9). Анализ применим для систем с радиусом от 1 мкм до 100 мкм.



1 - арретир; 2 - стрелка весов; 3 - риска; 4 - рычаг; 5 - стрелка циферблата; 6 - крючок для чашечки; 7 - стеклянный цилиндр; 8 - чашечка

Рисунок 9 – Схема седиментометра на базе торсионных весов

1.5.4 Диффузионно-седиментационное равновесие

Характерным общим свойством свободнодисперсных систем, особенно если они разбавлены, является склонность к оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы. Оседание частиц дисперсной фазы называется седиментацией, а всплывание частиц – обратной седиментацией или диффузией. На каждую частицу в системе действует сила тяжести (гравитационная сила) и сила Архимеда, которые рассчитываются по формулам:

$$F_g = mg = V\rho g, \quad (20)$$

$$F_A = V\rho_0 g, \quad (21)$$

где m – масса частицы;

V – объем частицы;

g – ускорение свободного падения;

ρ , ρ_0 – плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Эти силы постоянны и направлены в разные стороны.

Равнодействующая сила, вызывающая седиментацию, определяется по формуле:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = m_{\text{от}} g = V(\rho - \rho_0)g, \quad (22)$$

где $m_{\text{от}}$ – относительная (с учетом плотности среды, $m_{\text{от}} = m - V\rho_0$).

Если $\rho > \rho_0$, то $F_{\text{сед}} > 0$, и происходит оседание частицы, если $\rho < \rho_0$, то $F_{\text{сед}} < 0$, и частица всплывает, то есть наблюдается обратная седиментация, характерная для газовых и большинства жидких эмульсий.

Так как седиментация происходит в определенной среде, то при ламинарном движении частицы возникает сопротивление в виде силы трения, пропорциональной скорости движения частицы:

$$F_{\text{тр}} = Bv, \quad (23)$$

где B – коэффициент трения;

v – скорость движения частицы.

Таким образом, сила, действующая на частицу, равна:

$$F = F_{\text{сед}} - F_{\text{тр}} = V(\rho - \rho_0)g - Bv \quad (24)$$

В первый момент начала движения частицы ее скорость очень мала, и поэтому частица движется под действием силы F ускоренно. С ростом скорости при достаточно большом коэффициенте трения наступает момент, когда сила трения достигает силы, вызывающей седиментацию, и движущая сила F оказывается равной нулю. После этого момента скорость движения частицы становится постоянной, ее можно определить из уравнения (24) при условии $F = 0$ по формуле:

$$v = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{B} \quad (25)$$

Согласно закону Стокса:

$$B = 6\pi\eta r \quad (26)$$

С учетом выражения (26) выражение для силы трения (23) при движении сферических частиц можно представить в виде формулы:

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta r v, \quad (27)$$

где η – динамическая вязкость среды;

r – радиус частицы.

Подставляя уравнение (26) в (25) и выражая объем частицы через ее радиус, получим выражение:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad (28)$$

Соотношение (28) показывает, что постоянная скорость седиментации частицы пропорциональна квадрату ее радиуса, разности плотностей частицы и среды, обратно пропорциональна вязкости среды. По такому закону происходит осаждение частиц в суспензиях, аэрозолях, эмульсиях.

Относительно радиуса частицы уравнение (28) принимает вид формулы:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2g(\rho - \rho_0)}} \quad (29)$$

Определив экспериментально скорость седиментации и зная величины η , ρ и ρ_0 , по уравнению (29) легко рассчитать радиус частицы. Из уравнений (27) и (28) следует также, что скоростью движения можно управлять, меняя плотность и вязкость среды.

Способность к седиментации принято выражать через константу седиментации, которая определяется скоростью седиментации:

$$S_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{от}}}{B} = \frac{V(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{v}{g} \quad (30)$$

Для сферических частиц эта константа равна:

$$S_{\text{сед}} = \frac{4}{3\pi r^2} (\rho - \rho_0) = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad (31)$$

Из уравнения (31) следует, что константа седиментации зависит как от размеров частиц, так и от природы фаз. За единицу измерения константы седиментации принят сведберг (1 Сб = 10⁻¹³ с). Для аэрозолей, суспензий и эмульсий в маловязких средах константа седиментации имеет очень большое значение, поэтому для таких систем ее удобнее измерять в мегасведбергах МСб (10⁶ Сб), гигасведбергах ГСб (10⁹ Сб) или просто в секундах. Например, для частиц кварца ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$) размером 10⁻³ см константа седиментации в воде равна 325 МСб = 0,325 ГСб = 3,25·10⁻⁵ с. Еще большие константы седиментации имеют аэрозоли в связи с тем, что плотности и вязкости газов очень малы.

Если частицы в суспензиях очень малы и их размер приближается к размерам частиц золь, то седиментация только под действием гравитационных сил протекает очень медленно. Данные, рассчитанные по уравнению (29) и приведенные в таблице 2, иллюстрируют влияние размера частиц кварца ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$) на скорость их оседания в воде ($\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Таблица 2 - Скорость седиментации сферических частиц SiO₂ в воде

| Радиус частицы, мкм | 10 | 1 | 0,1 | 0,01 | 0,001 |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Скорость седиментации, см/с | 3,6·10 ⁻² | 3,6·10 ⁻⁴ | 3,6·10 ⁻⁶ | 3,6·10 ⁻⁸ | 3,6·10 ⁻¹⁰ |
| Время оседания частицы на 1 см | 28 с | 46,5 мин | 77,5 ч | 323 дней | 89 лет |

Из данных таблицы 2 видно, что частица размером 10 мкм оседает на 1 см в течение 28 с, а частица с радиусом 0,01 мкм это же расстояние пройдет в течение года. Осаждению таких мелких частиц мешают даже незначительные толчки, сотрясения, перепады температур, вызывающие образование конвекционных токов в системах. Кроме того, частицы золь вовлекаются в молекулярно-

кинетическое движение среды и при их множестве действует закон диффузии для дисперсной фазы. Поэтому образующийся градиент концентрации при осаждении вызывает диффузию частиц золя в противоположном направлении, что также тормозит (а может и остановить) осаждение дисперсной фазы.

1.5.5 Осмотическое давление коллоидных растворов

Осмоз - это процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрации растворенного вещества к раствору с большей концентрацией.

Явление осмоса характерно для коллоидных растворов в меньшей мере, чем для истинных. Значение осмоса велико в физиологических процессах, так как в любом организме каждая клетка снабжена полупроницаемой мембраной. Равновесное осмотическое давление для растворов неэлектролитов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа по уравнению:

$$\pi = CRT \quad (32)$$

Осмотическое давление пропорционально числу частиц растворенного или диспергированного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц. Расчеты показывают, что в лиофобных золях вследствие их низкой агрегативной устойчивости и больших размеров частиц частичная концентрация обычно на 5-7 порядков меньше, чем в истинных растворах при той же массовой концентрации. Следовательно, осмотическое давление будет иметь малую величину и с трудом может быть обнаружена. Осмотическое давление, создаваемое коллоидными частицами, маскируется или искажается присутствующими в золях электролитами.

1.5.6 Структурообразование в дисперсных системах. Реологические свойства

Структурообразование в дисперсных системах – это возникновение и развитие пространственных структур – каркасов с различной степенью объемного заполнения системы частицами дисперсной фазы.

Под *структурой* понимают взаимное расположение структурных единиц системы и существующие между ними связи, которые придают данной системе определенные структурно-механические (реологические) свойства, к которым относят вязкость, упругость, эластичность, прочность.

Вязкость коллоидных растворов обусловлена внутренним трением слоев жидкости, движущихся ламинарно (рисунок 10).

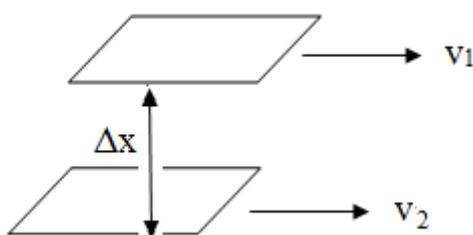


Рисунок 10 – Внутреннее трение слоев жидкости

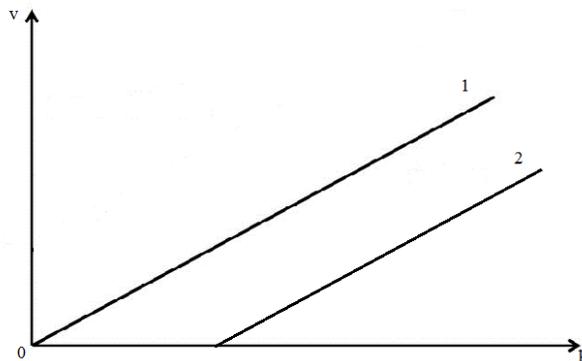
Для расчета внешнего давления, необходимого для возникновения вязкостного течения, используют уравнение Ньютона:

$$p = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (33)$$

где p – внешнее давление;

η – коэффициент вязкости.

Для свободнодисперсной системы, в которой отсутствует взаимодействие частиц системы и частиц дисперсной фазы между собой, наблюдается вязкостное течение. Иными словами, жидкость начинает течь при минимальном внешнем воздействии p .



1- уравнение Ньютона; 2 – уравнение Бингама

Рисунок 11 – График зависимости скорости движения жидкости от внешнего воздействия

В коллоидных растворах трение между слоями жидкости увеличивается, так как эти слои содержат частицы дисперсной фазы. Частицы дисперсной фазы, находясь в постоянном броуновском движении, сталкиваются с частицами соседних слоев, увеличивая при этом величину трения.

А. Эйнштейн вывел зависимость между вязкостью коллоидных растворов и концентрацией дисперсной фазы. Для низкоконцентрированных коллоидных растворов уравнение Эйнштейна имеет вид:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (34)$$

где η_0 – вязкость растворителя (дисперсионной среды);

φ – объемная доля дисперсной фазы в общем объеме системы;

α – коэффициент, зависящий от формы частиц дисперсной фазы.

Для сферических частиц $\alpha = 2,5$ (при $\varphi \leq 0,1$). Для концентрированных коллоидных растворов (при $\varphi \leq 0,3$) уравнение Эйнштейна принимает более сложный вид:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi + 14,1\varphi^2), \quad (35)$$

где $14,1\varphi^2$ – коэффициент, который учитывает возникающие спонтанные взаимодействия между частицами дисперсной фазы.

Штаудингер использовал теорию Эйнштейна для расчета вязкости разбавленных растворов высокомолекулярных веществ. Он установил, что удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации (приведенная вязкость), не зависит от концентрации раствора полимера и пропорциональна его молекулярной массе. Однако, данное утверждение применимо только для растворов полимеров с короткими и жесткими цепями. Гибкие молекулы, имеющие длинные цепи, обычно свертываются в клубок, то уменьшает сопротивление их движению, а зависимость вязкости от молекулярной массы становится нелинейной. Наиболее широкое распространение для определения молекулярной массы полимеров получило соотношение Марка-Куна-Хаувинка (формула приведена в разделе «Примеры решения задач»).

При повышении концентрации дисперсной фазы между частицами возникают взаимодействия, в результате которых образуются цепочки, ленты или каркасы, то есть система из свобододисперсной переходит в связаннодисперсную.

В таких системах отсутствует вязкостное течение, то есть при малых внешних воздействиях р движения слоев жидкости относительно друг друга не наблюдается.

К системе необходимо приложить определенное внешнее усилие Θ (усилие сдвига), которое разрушает структуру системы и приводит к течению жидкости. Это дополнительное усилие учитывает уравнение Бингама:

$$p = \Theta + \eta \frac{dv}{dx}. \quad (36)$$

В этом случае зависимость скорости движения от внешнего воздействия принимает вид, приведенный на графике (рисунок 11).

Процессы структурообразования происходят в результате сцепления частиц дисперсной фазы молекул силами различной природы. В коллоидной химии структурообразование зачастую связывают с коагуляцией.

По классификации П.А. Ребиндера структуры в дисперсных системах можно разделить на 2 группы:

1. Конденсационно-кристаллизационные – это необратимо разрушающиеся структуры, в которых энергия связи сравнима с энергией химической связи.

В этих структурах между частицами дисперсной фазы возникают химические связи, поэтому данная структура обладает высокой механической прочностью, они неэластичны и непластичны. При действии внешней нагрузки происходит разрыв связей и система необратимо разрушается. Примерами таких систем являются уголь, силикагель, пемза.

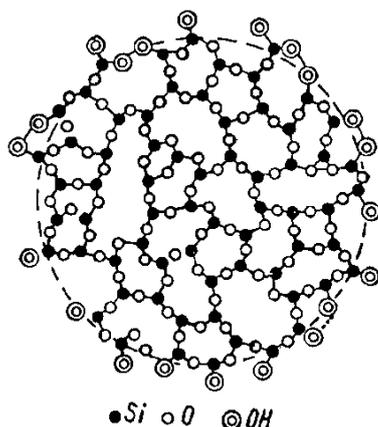


Рисунок 12 – Структура силикагеля

К конденсационно-кристаллизационным структурам также можно отнести:

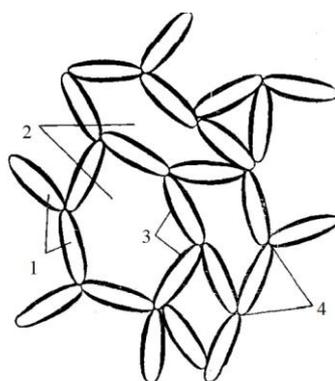
- 1) Минеральные вяжущие вещества – цементы, образующиеся при срастании кристаллов новой (гидратной) фазы, возникающие из перенасыщенного раствора при взаимодействии воды с вяжущими веществом;
- 2) Керамические твердые тела с различной пористостью (получают спеканием);
- 3) Ситаллы – закристаллизованные стекла.

Монокристаллические составы в природе встречаются редко (слюда, графит, сульфид молибдена).

2. Коагуляционные (тиксотропно-обратимые) – это структуры, существующие за счет возникновения Ван-дер-ваальсовых сил, сравнимых по энергии с энергией теплового движения.

В таких системах структурообразование происходит только в результате частичной (неполной) коагуляции. При полной коагуляции полностью разрушается двойной электрический слой и при этом частицы дисперсной фазы образуют плотный осадок.

При неполной коагуляции двойной электрический слой разрушается только в некоторых точках. Частицы дисперсной фазы соединяются между собой в таких точках, образуя при этом пространственные структуры.



1 – частицы дисперсной фазы; 2 – дисперсионная среда; 3 – защитные слои; 4 – участки поверхности, лишенные защитных слоев

Рисунок 13 – Схема образования пространственных структур

Структурообразование легче протекает в системах, которые содержат анизодиаметрические частицы, то есть частицы, длина которых значительно больше диаметра или ширины частицы. Первоначальной структурой, образующейся по мере повышения концентрации частиц дисперсной фазы, является гель – структура, обладающая пластичностью и упругостью. По мере увеличения связей между частицами образуются более устойчивые структуры, которые обладают эластичностью, то есть система возвращается в исходное состояние при снятии нагрузки.

Свойства коагуляционных структур:

1. Тиксотропия – характерное свойство коагуляционных структур, образованных твердыми частицами, соприкасающимися лишь в отдельных точках через тончайшие прослойки жидкой среды. Легко разрушается при механическом воздействии, но при пребывании в покое через некоторое время восстанавливается.

Совершенная тиксотропия коагуляционных структур позволяет подвергать их разрушению неограниченное число раз, их свойства при этом всегда восстанавливаются.

Типичные тиксотропные структуры образуются при коагуляции водных коллоидных растворов дисперсий гидроксида железа(III), гидроксида алюминия, оксида ванадия(V), суспензий бентонита, каолина.

Механические свойства тиксотропных структур (по Ребиндеру) могут быть охарактеризованы тремя параметрами:

1) наибольшей эффективной вязкостью η_0 практически неразрушенной структуры;

2) наименьшей эффективной вязкостью предельно нарушенной структуры η_m ;

3) предельным напряжением сдвига P_0 .

При малых значениях напряженного сдвига, при полном покое, или при очень медленном течении – структура обладает свойствами твердого тела.

При значениях напряженного сдвига, гораздо больших, чем значение предельного напряженного сдвига система предельно разрушена и представляет собой жидкость с небольшой вязкостью.

Тиксотропия имеет большое практическое значение (смазки; лакокрасочные материалы; керамические массы; промывные растворы, применяемые при бурении скважин; многие пищевые продукты).

2. Синерезис – «усыхание» системы, то есть уменьшение ее объема в результате испарения растворителя (дисперсионной среды). При этом прочность связей между частицами дисперсной фазы обычно увеличивается.

3. Реопексия – это переход от свободно-дисперсной к связанно-дисперсной системе при ее медленном перемешивании. Эффект увеличивается по мере возрастания анизодиаметрических свойств частиц.

В современной литературе описывают 2 механизма структурообразования:

1. Точечные, фазовые контакты – при удалении дисперсной среды или ее связывании.

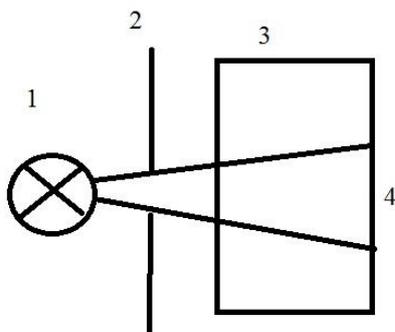
2. «Снежный» - частицы фазы оплавливаются, жидкость благодаря смачиванию под действием капиллярных сил стремится заполнить поры между частицами и уходит внутрь тела, обеспечивая их связывание (снежный комок в руках).

1.6 Оптические свойства

При прохождении света через любую систему наблюдаются поглощение, отражение, рассеяние и преломление.

В зависимости от размера частиц дисперсной фазы может преобладать один из эффектов.

Основным характерным явлением для дисперсных систем является рассеивание света – эффект Фарадея – Тиндаля (конус Тиндаля) и заключается в появлении светового конуса при прохождении пучка света через коллоидный раствор за счет рассеивания частицами дисперсной фазы (рисунок 14).



1 - источник света, 2 - экран, 3 – коллоидный раствор, 4 – световой конус

Рисунок 14 – Эффект Фарадея-Тиндаля

Зависимость между интенсивностью рассеянного и интенсивностью падающего света вывел лорд Рэлей:

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2} \right), \quad (37)$$

где n_1 – показатель преломления дисперсной фазы;

n_0 – показатель преломления дисперсионной среды;

λ – длина волны;

V – объем частицы;

ν – частичная концентрация;

I_0 – интенсивность падающего света.

Эффект используется для оптических методов анализа (нефелометрии и турбидиметрии).

Уравнение Рэлея позволяет сделать следующие выводы:

1. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации частиц.

2. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна квадрату объема частиц.

3. Световые лучи с меньшей длиной волны λ , синий и фиолетовый, рассеиваются лучше, чем свет с большей длиной волны λ , красный и оранжевый.

Оптические эффекты в дисперсных системах приводят к различным наблюдаемым явлениям:

- реальные дисперсные системы обладают мутностью;

- в эмульсиях из-за эффекта преломления и рассеивания наблюдается опалесценция (мерцание, цветовая игра с меняющейся окраской).

1.7 Электрокинетические явления

Электрокинетические явления – это явления, связывающие между собой фактор движения дисперсионной среды относительно дисперсной фазы и фактор электрического потенциала.

Различают 4 типа электрокинетических явлений:

1. Электроосмос – это движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием электрического поля (рисунок 15).

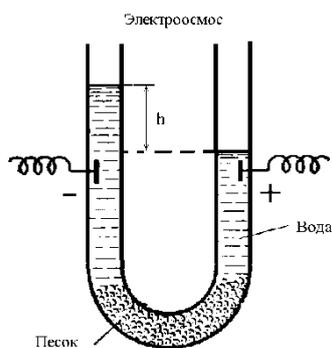


Рисунок 15 – Прибор для наблюдения электроосмоса

Для получения наиболее простого уравнения, связывающего скорость относительного движения фаз с параметрами, определяющими свойства дисперсионной среды (вязкость, диэлектрическая проницаемость), двойного электрического слоя (ξ – потенциал) и внешнего электрического поля (напряженность), необходимо задаться некоторыми ограничениями:

1) толщина двойного электрического слоя значительно меньше радиуса пор, капилляров твердой фазы (радиуса кривизны поверхности твердой фазы);

2) слой жидкости, непосредственно прилегающий к твердой фазе, неподвижен; движение жидкости в порах твердой фазы ламинарное и подчиняется законам гидродинамики;

3) распределение зарядов в двойном электрическом слое не зависит от приложенной разности потенциалов;

4) твердая фаза является диэлектриком, а жидкость проводит электрический ток.

Рисунок 16 иллюстрирует изменение потенциала φ и скорости движения жидкости и в капиллярах пористого тела с изменением расстояния от межфазной поверхности. Направленное перемещение жидкости, вызванное внешним электрическим полем напряженностью E , уравновешивается возникающей в ней силой трения. В стационарном состоянии общая сила, действующая на любой сколь угодно малый слой жидкости, равна нулю, и он

движется с постоянной скоростью параллельно границе скольжения.

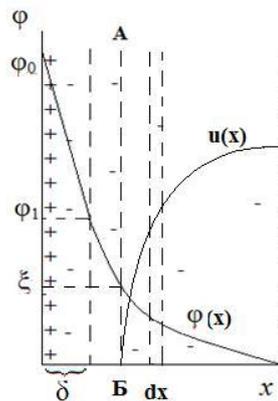


Рисунок 16 – Изменение потенциала φ и скорости течения жидкости u с расстоянием x от поверхности капилляра

На слой жидкости dx действует электрическая сила (в расчете на единицу площади поверхности), равная:

$$dF_{\text{эл}} = Edq = E\rho dx = -E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx, \quad (38)$$

где dq – заряд слоя жидкости dx ;

ρ – объемная плотность заряда, выраженная в соответствии с уравнением Пуассона.

Сила трения (39) и ее дифференциал (40) (закон Ньютона), приходящиеся на единицу площади, составляют:

$$F_{\text{тр}} = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (39)$$

$$dF_{\text{тр}} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} dx \quad (40)$$

При установившемся движении $dF_{\text{эл}} = dF_{\text{тр}}$, приравнявая (39) и (40),

получим выражение:

$$\eta \frac{dv}{dx} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} dx \quad (41)$$

Так как в обеих частях равенства (41) находятся производные по x , а коэффициент пропорциональности при интегрировании принимается постоянным, то решение уравнения (41) сводится фактически к определению граничных условий интегрирования.

Пределы интегрирования легко определить из рисунка 16. При $x = l$, т. Е. на границе скольжения, имеем $\varphi = \xi$ и $v = 0$ при $x = \infty$, т. Е. в объеме раствора имеем $\varphi_\infty = 0$ и $v_\infty = v_0$, а $(dy/dx)_\infty = 0$ и $(dv/dx)_\infty = 0$. Таким образом, после первого интегрирования вид уравнения (41) практически не изменится, только вместо вторых производных получим первые производные по x . Даже знак минус останется в уравнении, так как обе первые производные при $x \rightarrow \infty$ параллельно стремятся к нулю. При подстановке пределов после второго интегрирования необходимо только изменить знак – на +, что связано с уменьшением потенциала до нуля при $x \rightarrow \infty$, и увеличением скорости движения жидкости в этом направлении до v_0 . Окончательно получим выражение для постоянной линейной скорости жидкости относительно мембраны:

$$v_0 = \frac{E \varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (42)$$

Это классическое выражение для скорости движения жидкости при электроосмосе можно получить и на основе представлений двойного электрического слоя как плоского конденсатора, что и было сделано еще Гельмгольцем. Более строгий вывод соотношения (42) был затем дан Смолуховским. Поэтому уравнение (42) носит название уравнения Гельмгольца – Смолуховского.

Скорость движения дисперсионной среды, отнесенная к единице напряженности электрического поля, называется электроосмотической подвижностью:

$$v_{\text{эо}} = \frac{v_0}{E} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} \quad (43)$$

Уравнение Гельмгольца – Смолуховского чаще записывают относительно ξ –потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta v_0}{E\varepsilon\varepsilon_0} \quad (44)$$

В уравнения (39) – (44) входит электроосмотическая линейная скорость, которую при обработке экспериментальных данных удобнее заменить на объемную скорость течения жидкости $v = v_0 s$ (где s – поперечное сечение всех капилляров в пористой мембране). Необходимо помнить, что уравнение Гельмгольца – Смолуховского выведено, исходя из допущения, что вся масса жидкости в капиллярах перемещается со скоростью v_0 . Однако скорость перемещения жидкости в двойном электрическом слое меньше, чем v_0 . Следовательно, уравнение (42) справедливо в том случае, когда размеры капилляров значительно больше толщины двойного слоя.

Чтобы не вводить в уравнение (44) поперечное сечение капилляров s , воспользуемся законом Ома. Тогда отношение линейной скорости движения жидкости к напряженности электрического поля можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{v_0}{E} = \frac{vL}{sU} = \frac{vL}{sIR} = \frac{vLxs}{sIL} = \frac{vx}{I}, \quad (45)$$

где L – расстояние между электродами;

U – внешняя разность потенциалов;

I – сила тока;

R – электрическое сопротивление;

x – удельная электропроводность.

Подставляя выражение v_o/E в уравнение (44), получим:

$$\zeta = \frac{\eta x v}{\varepsilon \varepsilon_0 I} \quad (46)$$

Уравнение (46) позволяет по экспериментально определяемым значениям величин v , x , η и I рассчитать электрокинетический потенциал.

Анализ соотношения (46) показывает, что оно справедливо и для единичного цилиндрического капилляра, и для системы капилляров различной формы, поскольку в это уравнение не включены их геометрические параметры. Это уравнение применимо, если выполняются все условия, сформулированные выше.

Если радиус капилляра сопоставим с толщиной двойного электрического слоя, что имеет место в микропористых капиллярных системах, то значение удельной электропроводности x в объеме раствора, входящей в уравнение (46), не будет соответствовать значению электропроводности раствора внутри капилляра, и при расчете ξ – потенциала необходимо вводить поправку на поверхностную проводимость. Поверхностная проводимость представляет собой приращение проводимости раствора в капилляре благодаря наличию двойного электрического слоя, и общая проводимость может быть в несколько раз больше объемной. Поэтому при определении значений ξ – потенциала по результатам исследования электроосмоса в системе достаточно узких капилляров и разбавленных растворов в расчетную формулу вместо x подставляют выражение $x + x_s \theta / s$ (где x – объемная электропроводность, x_s – поверхностная проводимость, θ – длина окружности капилляра с сечением s). Поправка всегда положительна, поэтому истинные значения ξ – потенциала, то есть

рассчитанные с введением поправки, будут больше. Поверхностной проводимостью можно пренебречь, если размеры капилляров велики по сравнению с толщиной двойного слоя. Поправку на поверхностную проводимость определяют, измеряя сопротивление капилляров, заполненных разбавленным и концентрированным растворами электролитов, или сравнивая результаты с полученными по уравнению (44), в которое не входит электропроводность жидкости в капилляре.

Следует отметить, что в области двойного электрического слоя значения диэлектрической проницаемости и вязкости дисперсионной среды иные по сравнению со значениями этих величин в объеме раствора, и это различие становится особо ощутимым, когда толщина двойного слоя и радиус капилляров твердой фазы соизмеримы.

2. Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле.

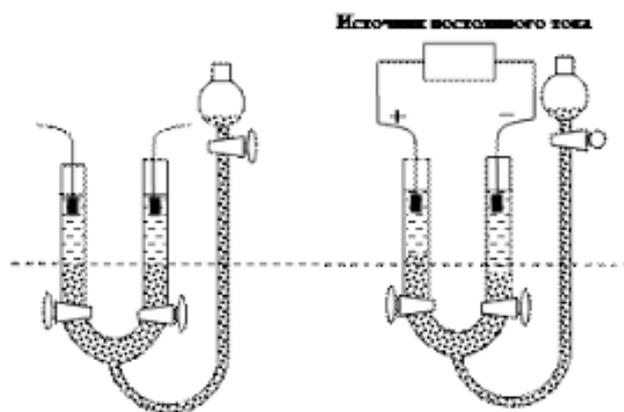


Рисунок 17 – Прибор для изучения электрофореза

Движение дисперсных частиц глины к положительному электроду объясняется отрицательным зарядом частиц.

Полученное ранее дифференциальное уравнение (41) справедливо как для электроосмоса, так и для электрофореза, поскольку оно было выведено из баланса движущих сил процесса – электрической силы и силы трения. Отличие состоит

только в выбранной системе координат. Если при электроосмосе движется жидкость относительно твердого тела, то при электрофорезе, наоборот, частицы движутся относительно жидкой среды. Вид уравнений (44) и (46) остается тем же самым, только под скоростью v имеют в виду линейную скорость движения частиц. Отношение v_0/E при электрофорезе называют электрофоретической подвижностью:

$$v_{\text{эф}} = \frac{v_0}{E} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} \quad (47)$$

или

$$\zeta = \frac{\eta v_{\text{эф}}}{E\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{\eta v_0}{E\varepsilon\varepsilon_0} \quad (48)$$

В выводе соотношении (47) и (48) предполагается, что частицы движутся в однородном электрическом поле. Частицы могут иметь любую форму и они не проводят электрический ток. Толщина двойного электрического слоя должна быть значительно меньше размера частиц.

Для расчета ξ – потенциала на частицах, находящихся в разбавленных водных растворах при 20 °С, можно пользоваться простым соотношением:

$$\zeta = 1,42 \cdot 10^5 v_{\text{эф}}, \quad (49)$$

где $v_{\text{эф}}$ – электрофоретическая подвижность, выраженная в $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$.

Опытные значения электрофоретической подвижности обычно достигают $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$, а электрокинетического потенциала до 100 мВ. Экспериментально определенные значения подвижности оказываются меньше расчетных. Следует отметить, что по абсолютному значению величина $v_{\text{эф}}$ одного порядка со скоростью движения ионов в электрическом поле с напряженностью, равной единице. Несовпадение экспериментальных и

теоретических значений электрофоретической подвижности определяется в основном двумя эффектами, не учтенными теорией Гельмгольца – Смолуховского: релаксационным эффектом и электрофоретическим торможением.

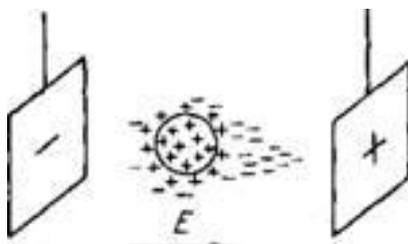


Рисунок 18 – Релаксационный эффект при электрофорезе

Релаксационный эффект проявляется в нарушении симметрии диффузного слоя вокруг частицы при движении фаз в противоположные стороны. Возникает внутреннее электрическое поле (диполь), направленное против внешнего поля (рисунок 18). Для восстановления равновесного состояния системы требуется некоторое время, называемое временем релаксации. Время релаксации достаточно велико, и система не успевает прийти в равновесие связи с чем эффективная напряженность электрического поля E уменьшается, а, следовательно, определяемое экспериментально значение $v_{эф}$ и расчетное значение ξ – потенциала получаются заниженными.

Электрофоретическое торможение обусловлено сопротивлением движению частицы обратным потоком противоионов, который увлекает за собой жидкость. Вследствие этого электрофоретическая скорость уменьшается. Гюккель, основываясь на теории сильных электролитов, установил, что в уравнение (49) необходимо ввести множитель $2/3$ как поправку на электрофоретическое торможение. В дальнейшем было показано, что электрофоретическое торможение является функцией размера частицы и толщины диффузного слоя. Поправка Гюккеля необходима, когда толщина диффузного слоя значительно превышает размер частицы. В других случаях

ее значение может находиться в пределах от $2/3$ до 1.

Таким образом, при использовании электроосмотического и электрофоретического методов определения ξ – потенциала приходится сталкиваться с недостатками уравнений, в которых не учитываются многие факторы, а потому искажаются результаты расчетов. В некоторых случаях эти факторы удается учесть, в других – это сделать пока невозможно. Однако большинством этих факторов можно пренебречь при сравнительных измерениях, когда определяют относительное изменение ξ – потенциала.

3. Потенциал седиментации (эффект Дорна) – это возникновение разности потенциалов между электродами, расположенными в области седиментации дисперсных частиц (рисунок 19).

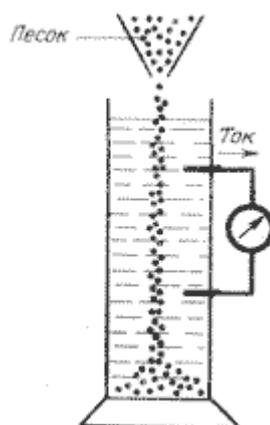


Рисунок 19 – Схема возникновения потенциала седиментации (эффекта Дорна)

Рассматривая потенциал седиментации (эффект Дорна) как явление, обратное электрофорезу, представим себе, что частицы твердой фазы, несущие заряд, осаждаются под действием силы тяжести либо центробежного поля. В процессе осаждения ионы диффузного слоя в силу молекулярного трения отстают от движущейся частицы, то есть осуществляется поток заряженных частиц. Если в сосуд с осаждающимися в жидкости частицами

твердой фазы поместить электроды на разной высоте, то между ними можно измерить разность потенциалов – потенциал седиментации. Этот потенциал пропорционален ξ – потенциалу, частичной концентрации ν , а также зависит от параметров системы, определяющих скорость оседания частиц и электропроводности среды. Выражение Гельмгольца – Смолуховского для потенциала седиментации можно получить из уравнения (53). Роль перепада давления Δp в этом случае играет сила тяжести F_g , которая для столба суспензии с частицами сферической формы, определяется по формуле:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \nu l, \quad (50)$$

где ν – число частиц в единице объема;

l – расстояние между электродами.

Таким образом, для расчета ξ – потенциала, определяемого методом потенциала седиментации, получаем уравнение:

$$\zeta = \frac{3\eta x E}{4\pi \epsilon \epsilon_0 (\rho - \rho_0) g \nu} \quad (51)$$

Расчет достоверного значения ξ – потенциала по определяемому значению напряженности электрического поля E для реальных систем весьма затруднителен, поскольку частицы всегда полидисперсны, а их форма часто отличается от сферической. Соответственно, также будет отличаться от реальной частичная концентрация дисперсной системы, определяемая по уравнению:

$$\nu = \frac{c}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho}, \quad (52)$$

где ν – массовая концентрация дисперсной фазы.

4. Потенциал течения – это возникновение разности электрических потенциалов между электродами, расположенными между разными концами неподвижной пористой мембраны (рисунок 20).

Уравнение Гельмгольца – Смолуховского для расчета ξ – потенциала через потенциал течения имеет вид:

$$\zeta = \frac{\eta x U}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p} \quad (53)$$

Метод определения электрокинетического потенциала, основанный на явлении потенциала течения, несколько сложнее, чем рассмотренные ранее. Однако, получаемые этим методом результаты ближе к реальным, поскольку в эксперименте не требуется наложение внешней разности потенциалов, которая может вызывать ряд побочных явлений (поляризация, нагревание).

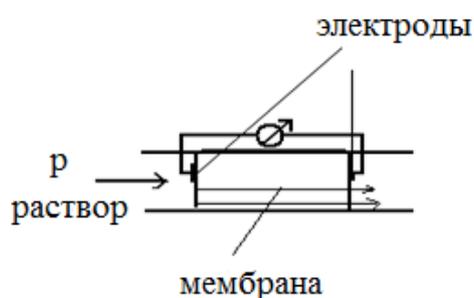


Рисунок 20 – Схема возникновения потенциала течения

Электрокинетические явления показывают, что между дисперсионной средой и дисперсной фазой происходит разделение электрических зарядов, то есть две фазы имеют противоположные электрические заряды. Это объясняется наличием на поверхности твердой фазы двойного электрического слоя (ДЭС).

Образование и строение ДЭС

Простейшая модель Гельмгольца описывает ДЭС как две параллельные обкладки заряженного конденсатора, которые разделены прослойкой дисперсионной среды (рисунок 21).

Слой I – сплошной слой потенциалопределяющих ионов. Данный слой образуется в результате избирательной ионной адсорбции, то есть на поверхности твердой фазы избирательно адсорбируются только те ионы, которые сходны по химической природе с ионами, входящими в состав твердой фазы.

Слой II – слой противоионов адсорбционного слоя – эти ионы закрепляются на поверхности твердой фазы не только за счет электростатического притяжения, но и в результате действия сил адсорбции.

Слои I и II прочно закрепляются на поверхности твердой фазы, образуя устойчивую структуру. Слой II лишь частично компенсирует электрический заряд слоя I, то есть образующаяся структура имеет определенный электрический заряд.

Слой III – противоионы диффузионного слоя. Эти противоионы притягиваются к образующейся структуре только в результате электростатического взаимодействия. Так как это взаимодействие невелико, то слой III является «размытым», потому что противоионы находятся в постоянном тепловом движении и могут удаляться от поверхности твердой фазы.

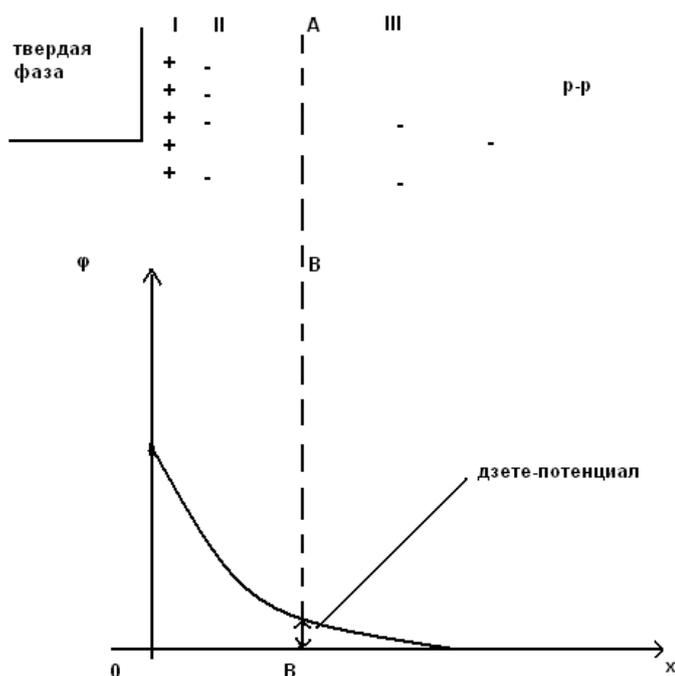


Рисунок 21 – Структура ДЭС

Линия АВ – это линия скольжения жидкости. Слой жидкости между линией скольжения и твердой фазой всегда является неподвижным (пограничный слой жидкости).

За линией скольжения жидкость перемещается в результате конвекции (перемешивания).

Так как линия скольжения АВ разрывает ДЭС, то между неподвижной твердой фазой и движущейся жидкостью происходит разделение электрических зарядов и возникает разность электрических потенциалов.

ζ – потенциал – потенциал между дисперсионной средой и дисперсной фазой.

Современная теория строения ДЭС основана на анализе электростатических взаимодействий ионов.

Основные положения теории ДЭС:

1. Внутренняя обкладка ДЭС – равномерно заряженная поверхность.
2. Ионы распределены в изотропной среде, то есть ее диэлектрические свойства одинаковы во всех направлениях.
3. Взаимодействие противоположно заряженных ионов с поверхностью является электростатическим (кулоновским).
4. Для расстояний больших, чем размер противоположно заряженных ионов, изменение потенциала с координатой определяется из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = - \rho / \epsilon \epsilon_0, \quad (54)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа;

φ – разность потенциалов между фазами;

ρ – объемная плотность зарядов;

ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – электрическая постоянная.

5. В равновесном ДЭС объемная плотность зарядов ρ определяется формулой Больцмана (для электролитов, у которых анион и катион имеют одинаковый заряд):

$$\rho = -2zeC_0sh\tilde{\varphi}, \quad (55)$$

где $\tilde{\varphi} = \frac{ze\varphi}{kT}$ – безразмерный потенциал;

z – заряд иона;

e – заряд электрона;

C_0 – концентрация электролита на большом удалении от поверхности ($x \rightarrow \infty$; $\varphi \rightarrow 0$);

k – постоянная Больцмана.

При действии на дисперсные системы внешних сил наблюдается относительное смещение фаз.

Граница этого смещения – плоскость скольжения располагается в диффузном слое на расстоянии x , равном Δ , от поверхности раздела фаз. Потенциал ДЭС в точке с координатой ($x = \Delta$) называется *электрокинетическим или ξ -потенциалом*.

Электрокинетический потенциал ξ может быть вычислен по результатам экспериментального исследования электрокинетических явлений.

Теория ДЭС позволяет рассчитать:

- напряженность электрического поля (E) в любой точке ДЭС;
- избыточный заряд, сосредоточенный в наружной обкладке на единицу поверхности q ;
- удельную адсорбцию ионов по Гиббсу (Γ_i);
- емкость диффузионной части ДЭС (C_0).

Наиболее полное экспериментальное исследование структуры ДЭС основано на уравнениях Липпмана, которые можно получить из термодинамической теории Гиббса.

Адсорбционное уравнение Гиббса для поверхностного слоя:

$$d\sigma + \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i + qd\varphi = 0, \quad (56)$$

где q – заряд единицы поверхности при $\mu_i = \text{const}$.

I уравнение Липпмана:

$$q = -\frac{d\sigma}{d\varphi} \quad (57)$$

II уравнение Липпмана позволяет вычислить дифференциальную емкость ДЭС:

$$C_d = \frac{dq}{d\varphi} = -\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} \quad (58)$$

1.8 Устойчивость и разрушение коллоидных растворов

Устойчивость коллоидных растворов имеет большое значение для живых организмов, в пищевой промышленности.

Разрушение коллоидных растворов наблюдается при обезвоживании сырой нефти, в процессе свертывания крови.

Между коллоидными частицами действуют силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) и силы электростатического отталкивания, так как гранулы имеют одноименный заряд (рисунок 22).

Результирующая сила определяет устойчивость коллоидных систем.

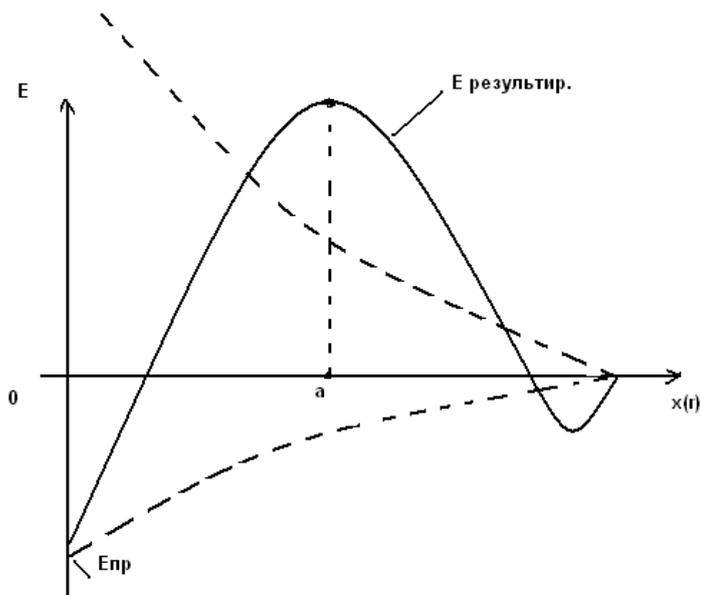


Рисунок 22 – Силы, действующие между коллоидными частицами

Из графика следует, что на далеких расстояниях между коллоидными частицами действуют силы притяжения ($E_{пр} = 1/r^6$), но при дальнейшем приближении возрастают силы отталкивания (по закону Кулона $E_{отт} = 1/r^2$).

Если частицы преодолеют энергетический максимум на расстоянии a , то они слипнутся между собой.

Преодоление частицами энергетического барьера связано либо с приданием частицам большой кинетической энергии, либо с устранением электрического заряда гранул. Чтобы сообщить частицам большую кинетическую энергию, их можно нагреть.

В обоих случаях будет происходить слипание, то есть разрушение коллоидных систем.

Коагуляция - это процесс слипания коллоидных частиц и их последующее осаждение из-за увеличения массы.

Различают физическую и химическую коагуляцию.

Физическая коагуляция происходит при нагревании дисперсных систем, а также под воздействием внешней энергии (ультразвук).

Химическая коагуляция осуществляется при добавлении в коллоидные растворы посторонних электролитов.

К факторам, вызывающим коагуляцию можно отнести:

- введение электролитов;
- изменение температуры системы (нагревание или охлаждение);
- механическое воздействие;
- высокочастотные колебания.

Наиболее важным и изученным является действие электролитов.

Правила коагуляции электролитами:

1. Для начала коагуляции необходима определенная концентрация электролита.

Порог коагуляции – это минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию.

2. Правило Шульце – Гарди: Коагуляцию вызывают ионы, имеющие заряд, противоположный заряду гранулы, а коагулирующая способность пропорциональна заряду коагулирующего иона.

Коагулирующая способность ионов одного и того же заряда выражается лиотропным рядом (более подробно в разделе 2.3.4 Адсорбция на границе «твердое тело – жидкость»).

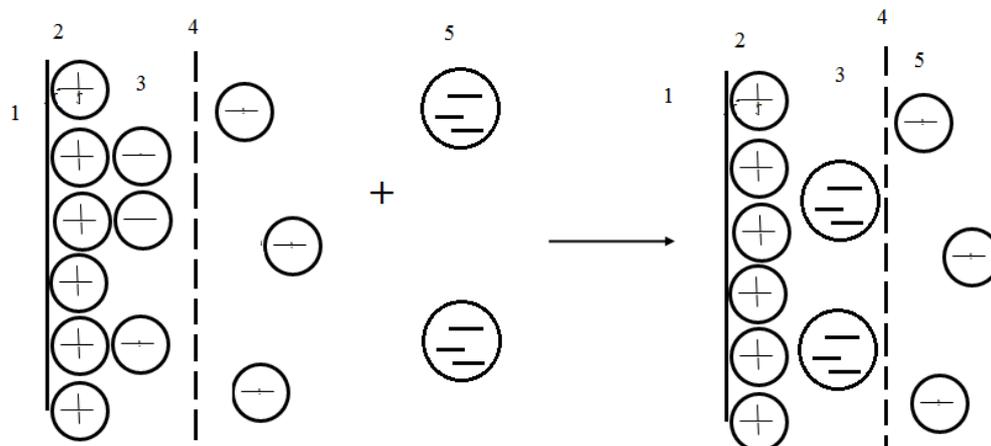
По современным представлениям взаимодействие коллоидных частиц и процесс коагуляции объясняется только электростатическими эффектами. Между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания. Расклинивающее давление является суммарным параметром, учитывающим действие как сил притяжения, так и сил отталкивания.

При постепенном, медленном прибавлении электролита коагуляция не наступает. Наблюдается, так называемое, **явление привыкания коллоидных систем**. Механизм данного явления окончательно не установлен. Например, Гош и Дхар считают, что протекает медленная адсорбция ионов электролита на частицах дисперсной фазы, и их заряд повышается. В.Н. Крестинская считает, что

при добавлении электролита происходит химическое взаимодействие, приводящее к образованию стабилизатора системы.

Механизм коагуляции под действием электролитов объясняется теорией ДЛФО (Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау, Э. Фервей, Я. Овербек). Различают два механизма коагуляции:

1. Нейтрализационная коагуляция наблюдается для систем, в которых гранулы содержат слабо адсорбированные ионы в слое противоионов.



1 - твердая фаза, 2 – потенциалопределяющие ионы, 3 - противоионы, линия скольжения, 5 – ионы добавляемого электролита

Рисунок 23 – Механизм нейтрализационной коагуляции

Если в такую систему добавить электролит, который содержит ионы большего заряда, то эти ионы замещают противоионы в адсорбционном слое противоионов (рисунок 23). При этом общий заряд слоя противоионов увеличивается, что приводит к нейтрализации слоя потенциалопределяющих ионов, а также к уменьшению электрокинетического потенциала, то есть нейтрализации электрического заряда гранул. Нейтрализационная коагуляция является необратимой.

2. Концентрационная коагуляция наблюдается для частиц, которые содержат сильно адсорбированные ионы в слое противоионов. В этом случае одноименно заряженные ионы добавляемого электролита, благодаря

электростатическому отталкиванию, «вдавливают» противоионы ближе к поверхности твердой фазы, уменьшая при этом общую толщину двойного электрического слоя. При этом двойной электрический слой практически весь оказывается за линией скольжения, то есть электрокинетический потенциал становится равным нулю. Концентрационная коагуляция является обратимой.

Установлено, что растворы высокомолекулярных соединений оказывают защитное действие по отношению к коллоидным растворам. Зигмонди ввел понятие «*золотое число*» - это минимальное количество защитного высокомолекулярного соединения, которое предохраняет 10 мл красного гидрозоль золота от перемены окраски при добавлении к нему 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия (приложение А).

Механизм защитного действия можно объяснить образованием вокруг частиц золя защитной пленки за счет адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы неполярных участков молекул высокомолекулярных соединений. При этом полярные участки ориентируются в сторону полярного растворителя, образуется гидратная оболочка, которая препятствует коагуляции.

1.8.1 Кинетика коагуляции. Теория Смолуховского

Количественной мерой процесса коагуляции является скорость коагуляции.

В химической науке скорость определяется как изменение числа частиц (их концентрации) во времени и рассчитывается по формуле:

$$v = -\frac{dv}{dt}, \quad (59)$$

где dv – изменение концентрации;

dt – изменение времени.

Экспериментальное исследование зависимости скорости коагуляции от концентрации показывает, что если концентрация мала, то скорость стремится к нулевому значению.

Далее, в узком интервале концентраций, наблюдается быстрый рост скорости до некоторого значения, не изменяющегося с дальнейшим увеличением концентрации. Следовательно, можно выделить три четко разграниченные зоны:

1. Зону устойчивости.
2. Зону медленной коагуляции (с порогом $C_{кМ}$).
3. Зону быстрой коагуляции (с порогом $C_{кбыст}$)

Для некоторых частиц (более «горячих») случайные сближения в результате перекрывания полей приведут к соединению, если их кинетическая энергия больше, чем высота барьера, снижающая по мере роста концентрации.

Вероятность эффективных актов увеличивается с ростом концентрации. При концентрации электролита C , большей, чем концентрация электролита $C_{кбыст}$, приводящая к быстрой коагуляции, барьер снижается настолько, что все частицы его преодолевают, вероятность эффективных соударений составляет 100% и с дальнейшим увеличением концентрации не изменяется. Число соударений в этой области зависит только от концентрации частиц v и их скорости.

Таким образом, **область быстрой коагуляции** – это область, в которой все соударения эффективны.

Вычисление скорости сводится к подсчету числа столкновений. Возникают трудности, так как приходится учитывать столкновение не только первичных частиц, но и более сложных (двойников, тройников и других), образующихся в процессе коагуляции. Эта задача была блестяще решена М. Смолуховским в 1916 году.

М. Смолуховский предложил количественную трактовку кинетики быстрой коагуляции на основе рассмотрения броуновского движения (диффузии) частиц.

Рассмотрение потока диффузии частиц в монодисперсной системе по направлению к однородной границе с радиусом a , на основе уравнения Фика приводит к выражению для скорости уменьшения числа частиц:

$$-\frac{dv}{dt} = 8\pi RDv^2, \quad (60)$$

где $R = 2a$ - диаметр частицы;

D – коэффициент диффузии.

Уравнение показывает, что коагуляция – бимолекулярная реакция (реакция второго порядка):

$$-\frac{dv}{dt} = kv^2 \quad (61)$$

$$k = 8\pi RD \quad (62)$$

Интегрирование с граничным условием $v = v_0$ при $t = 0$ и введением параметра τ приводит к формулам:

$$\tau = \frac{1}{kv_0} \quad (63)$$

$$v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \quad (64)$$

где τ – время, за которое начальное число частиц уменьшается вдвое (период коагуляции).

Период коагуляции представляет собой функцию от коэффициента диффузии и диаметра частиц.

Согласно уравнению Эйнштейна:

$$\tau = \frac{3\eta}{8\pi v_0} \quad (65)$$

Аналогично выражается процесс агрегации более сложных частиц. Для суммарной концентрации всех частиц используют выражение:

$$\sum v_i = \frac{v_0}{1+t/\tau'}, \quad (66)$$

где $\tau' = 2\tau$.

Для частиц любого (i-ого) порядка применяют уравнение:

$$v_i = v_0 \frac{t/\tau'^{i-1}}{(1+t/\tau')^{i+1}} \quad (67)$$

Таким образом, для первичных частиц (i=1) уравнение (67) примет вид:

$$v_1 = v_0 \frac{1}{(1+t/\tau')^2} \quad (68)$$

Для двойников (i=2) уравнение (67) примет вид:

$$v_2 = v_0 \frac{t/\tau'}{(1+t/\tau')^3} \quad (69)$$

Зависимость начальной концентрации v_0 от времени t , начиная с двойников проходит через максимум, так как они отсутствуют в начальный момент ($t=0, C_2=0$), и в конце процесса коагуляции ($t=\infty, C_2=0$) (рисунок 24).

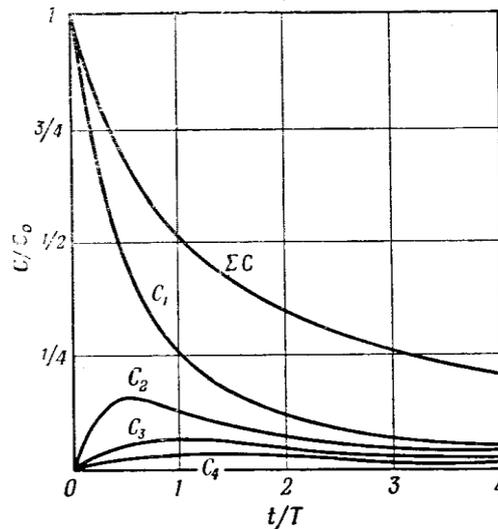


Рисунок 24 – Зависимость числа частиц от времени при быстрой коагуляции

Число первичных частиц уменьшается быстрее, чем общее число частиц. Для всех укрупненных частиц кривые проходят через максимумы

Возможность сближения частиц в элементарном акте определяется высотой барьера и глубиной ям.

Выделяют три типичных случая:

1) высота барьера, а также глубина второго минимума невелики. Частицы сближаются за счет кинетической энергии до минимального расстояния, возникает ближнее взаимодействие. При данных условиях системы неустойчивы, коагуляция необратима;

2) высота барьера велика, глубина минимума мала. Частицы расходятся без взаимодействия. В этом случае существуют агрегативно устойчивые системы;

3) глубина минимума велика, то независимо от высоты барьера наблюдается дальнее взаимодействие (10^3 \AA), возникает «гибкая связь». При этом частицы не могут ни разойтись, ни приблизиться вплотную. Система сохраняет свою дисперсность. Золь может превратиться в полностью структурированную систему.

1.8.2 Кинетика медленной коагуляции. Теория Фукса

Теория, развитая Н. А. Фуком первоначально для коагуляции аэрозолей (1934 г.), учитывает взаимодействие частиц путем введения в кинетическое уравнение члена, характеризующего энергетический барьер. Данная величина называется градиентом потенциальной энергии и может быть вычислена по формуле:

$$-\frac{dv}{dt} = 8\pi RDv^2 \quad (70)$$

Физический смысл градиента потенциальной энергии заключается в том, что поток, проходящий через энергетический барьер, определяется крутизной барьера $\frac{dU}{dt} < 0$ или «ямы» $\frac{dU}{dt} > 0$ и уменьшается или увеличивается в W раз по сравнению с потоком в отсутствии поля. W – коэффициент замедления коагуляции (*фактор устойчивости*) показывает, во сколько раз падает скорость процесса медленной коагуляции по сравнению с быстрой коагуляцией. Может быть рассчитан:

$$W = \frac{(dv/dt)_б}{(dv/dt)_м} \quad (71)$$

$$W \approx \frac{1}{2\alpha a} \exp\left(\frac{u}{RT}\right) \quad (72)$$

Согласно теории сильных электролитов Дебая, обратная толщина ионной атмосферы рассчитывается по формуле:

$$\alpha = zF \sqrt{\frac{2C}{\epsilon\epsilon_0 kT}}, \quad (73)$$

Коагуляция резко замедляется с ростом высоты энергии барьера u , а также с увеличением толщины диффузного слоя и с уменьшением радиуса частицы.

1.9 Лабораторная работа 2 Устойчивость дисперсных систем.

Коагуляция

Опыт № 1. Определение порога коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Вначале необходимо приготовить золь гидроксида железа. Для его быстрого приготовления 3 мл 2 %-ного раствора FeCl_3 влить в 100 мл кипящей воды.

Для проведения опыта необходимо подготовить 3 серии пробирок (для трех электролитов) по 8 пробирок в каждой. Для каждого из электролитов опыт проводится следующим образом. Налить в 4 пробирки по 5 мл золя, в другие 4 пробирки соответствующие количества $\text{H}_2\text{O}_{\text{дис}}$ и раствора заданного электролита (смотреть таблицу 3). Смешать растворы из пробирок попарно, встряхивая полученный раствор электролита и золя. При этом получается 4 раствора, в которых концентрация золя одинакова (1 : 1), а концентрация электролита в каждой следующей пробирке в два раза больше, чем в предыдущей. Через 30 минут отметить, в каких пробирках произошла явная коагуляция, признаком которой является помутнение раствора. При помутнении поставить в таблице знак «+» для соответствующей концентрации электролита.

Объемы золя, растворов солей и воды отмерять из бюреток. Пробирки с одним и тем же электролитом размещать в штативах в ряд от более низкой к более высокой концентрации. Отметить минимальную концентрацию, необходимую для коагуляции, и рассчитать приближенное значение порогов коагуляции по уравнению:

$$C_{\text{пор}} = \frac{cV}{\omega} \cdot 1000 \quad \text{ммоль/л}, \quad (74)$$

где c – концентрация электролита, моль/л;

V – объем раствора электролита, мл;

ω - объем всего раствора после сливания, равный 10 мл.

Оформление отчета:

- 1) составить формулу мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и определить коагулирующие ионы в добавляемых электролитах;
- 2) заполнить таблицу 3, отметив минимальную концентрацию электролита, при которой наступает коагуляция золя;
- 3) рассчитать порог коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при добавлении KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 4) рассчитать отношение порогов коагуляции;
- 5) проверить выполнение правила Шульце-Гарди на исследуемых растворах зелей и электролитов.

Таблица 3 – Определение порога коагуляции

| № | Электролит и его исходная концентрация, моль/л | Серия пробирок в опыте | Объем золя, мл (пробирка № 1) | Объем в пробирке № 2, мл | | Помутнение через 30 мин |
|---|--|------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------|-------------------------|
| | | | | Вода | Электролит | |
| 1 | KCl 0,1 моль/л | 1 | 5 | 4,5 | 0,5 | |
| | | 2 | 5 | 4 | 1 | |
| | | 3 | 5 | 3 | 2 | |
| | | 4 | 5 | 1 | 4 | |
| 2 | K_2SO_4 0,01 моль/л | 1 | 5 | 4,5 | 0,5 | |
| | | 2 | 5 | 4 | 1 | |
| | | 3 | 5 | 3 | 2 | |
| | | 4 | 5 | 1 | 4 | |
| 3 | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,001 моль/л | 1 | 5 | 4,5 | 0,5 | |
| | | 2 | 5 | 4 | 1 | |
| | | 3 | 5 | 3 | 2 | |
| | | 4 | 5 | 1 | 4 | |

Опыт № 2. Взаимная коагуляция зелей

В колбу налейте 5 мл концентрированной (36 %-ной) соляной кислоты и при перемешивании стеклянной палочкой прибавьте 5 капель раствора растворимого стекла (представляющего собой раствор смеси силикатов натрия типа Na_2SiO_3 –

метасиликат, Na_4SiO_4 – ортосиликат, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – дисиликат). Должен образоваться золь кремниевой кислоты. К полученному золю по каплям прилейте золь гидроксида железа(III).

Оформление отчета:

- 1) составьте формулы мицелл кремниевой кислоты и $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- 2) напишите уравнение реакции процесса, происходящего при взаимной коагуляции.

Опыт № 3. Электрофорез

Возьмите U – образный сосуд. Налейте в него золь гидроксида железа(III). Опустите графитовые электроды (или из нержавеющей стали) и включите постоянный ток (до 24 В).

Оформление отчета:

- 1) определите знак заряда частицы золя;
- 2) опишите наблюдаемые явления.

Контрольные вопросы и задания:

1. Агрегативная устойчивость дисперсных систем.
2. Факторы, влияющие на устойчивость дисперсных систем.
3. Сущность коагуляции, причины, вызывающие коагуляцию.
4. Сущность физической коагуляции.
5. Вывод уравнения кинетики коагуляции Смолуховского.
6. Кинетика медленной коагуляции. Теория Н. Фукса.
7. Коагуляция электролитами, правило Шульце-Гарди.
8. Основы теории коагуляции ДЛФО. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция.
9. Привыкание коллоидных систем.

1.10 Лабораторная работа 3 Получение и свойства эмульсий

Эмульсии представляют собой системы из двух несмешивающихся жидкостей, в которых одна жидкость тонко диспергирована в другой. Различают прямые эмульсии – масла в воде (м/в) и обратные – воды в масле (в/м). Термином «масло» обозначают любую жидкость, несмешивающуюся с водой. Тип эмульсии легко различить, определив свойства ее дисперсной среды:

- 1) эмульсии легко смешиваются с жидкостями, которые составляют ее дисперсионную среду;
- 2) легко окрашивается красителями, растворимыми в дисперсионной среде;
- 3) прямые эмульсии показывают значительно большую электропроводность по сравнению с обратными.

Эмульсии получают механическим встряхиванием составляющих ее жидкостей, совместной дистилляцией их, смешиванием спиртовых или ацетоновых растворов «масла» с водой. Размеры капелек эмульсии от 1 мкм до 50 мкм (10^{-6} м). Эмульсии очень неустойчивы, особенно при больших концентрациях дисперсной фазы.

Различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные (желатинированные) эмульсии. К разбавленным относят эмульсии с концентрацией дисперсной фазы до 0,1 %. Они образуются без добавления третьего компонента при конденсации паров жидкости при их пропускании через слой другой жидкости.

К концентрированным эмульсиям относят эмульсии, содержащие дисперсную фазу в количестве 74 %. При этой концентрации капли (глобулы) дисперсной фазы еще сохраняют сферическую форму. Они хорошо различимы в микроскопе и являются микрогетерогенными системами.

Высококонцентрированные эмульсии представляют собой системы с содержанием дисперсной фазы свыше 74 %. В них глобулы деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, предупреждающей слияние капелек.

Концентрация высококонцентрированных эмульсий, содержащих 95 % и больше дисперсной фазы, ограничена некоторым пределом. Превышение предельной концентрации снижает толщину пленок дисперсионной среды до

критической величины, ниже которой пленка теряет прочность, и эмульсия разрушается. Эмульсии, стабилизированные защитными слоями критической толщины, называют предельно-концентрированными.

Для повышения устойчивости эмульсий или для возможности их получения добавляют эмульгаторы, которые располагаются на границе раздела фаз.

Различают три класса эмульгаторов:

- 1) коллоидные электролиты;
- 2) растворы высокомолекулярных веществ;
- 3) мелкораздробленные порошки.

К коллоидным электролитам относят щелочные мыла, щелочные и аммонийные соли нафтеновых кислот и сульфокислот. Они стабилизируют эмульсии типа «в/м» при замене катионов эмульгаторов на ионы щелочно-земельных и тяжелых металлов. Следовательно, характер эмульгатора определяет тип получаемой эмульсии. Если эмульсию «м/в» со щелочным мылом в качестве эмульгатора встряхнуть с раствором CaCl_2 , то получится эмульсия «в/м». При встряхивании этой эмульсии со щелочью снова образуется эмульсия «м/в». Это явление получило название обращения фаз эмульсий.

Вопрос о строении стабилизирующего межфазного слоя очень сложен. Для коллоидного электролита полярная группа втягивается водной фазой, а неполярная часть обращена к неполярной фазе. На границе образуются как бы две поверхности раздела с различным поверхностным натяжением: γ_a и γ_b .

Слой эмульгатора вокруг частицы мешает им слипаться. Если поверхностное натяжение между эмульгатором и маслом γ_a больше поверхностного натяжения γ_b между эмульгатором и водой ($\gamma_a > \gamma_b$), то получается эмульсия «м/в». Для масляной фазы с большим значением γ вероятнее образование минимальной шарообразной поверхности по сравнению с водной фазой. Наоборот, если $\gamma_a < \gamma_b$, образуется эмульсия «в/м» (рисунок 3.1).

Тип образующейся эмульсии определяется балансом между гидрофильными и липофильными свойствами эмульгатора. Природа многих эмульгаторов

выражается числом их гидролипофильного баланса (ГЛБ). Эмульгаторы с ГЛБ от 3 до 6 образуют эмульсии «в/м», а с ГЛБ от 8 до 15 – эмульсии «м/в».

Опыт № 1. «Получение и определение типа эмульсии»

Налить в пробирку 5 мл подсолнечного масла и прибавить такой же объем дистиллированной воды, окрашенной индикатором мурексидом. Перемешайте полученную смесь путем интенсивного встряхивания. Проследите за устойчивостью образующейся эмульсии в течение 2 мин.

Добавьте в смесь 3 мл 2 %-ного раствора олеата натрия (эмульгатор) и снова тщательно перемешайте всю смесь. Проследите за поведением и устойчивостью эмульсии в присутствии эмульгатора в течение 2 минут.

Каплю устойчивой эмульсии поместить на предметное стекло и рассмотреть ее под микроскопом при небольшом увеличении. Обратите внимание на окраску каплей (дисперсной фазы) и дисперсионной среды.

Каплю устойчивой эмульсии поместить на чистое стекло и пластину, покрытую парафином. Рассмотреть сбоку и сверху форму капли эмульсии на поверхности чистого стекла и парафина. Оценить смачиваемость этих поверхностей.

К устойчивой эмульсии добавить постепенно 2 мл 2 %-ного раствора CaCl_2 , сильно встряхивая. Рассмотреть в микроскоп изменения, происходящие в эмульсии при прибавлении электролита (обратить внимание на форму каплей, их окраску, а также на окраску дисперсной фазы).

Оформление отчета:

1) сделать рисунок эмульсии, наблюдаемой в микроскоп в начале опыта и после прибавления электролита. Сделать рисунок капли эмульсии на поверхности чистого стекла и парафиновой пластины;

2) сделать вывод о типе эмульсии по окраске дисперсной фазы и дисперсионной среды в начале опыта и после прибавления электролита, а также по смачиваемости эмульсий поверхности стекла и парафиновой пластины;

3) составить схему-рисунок строения слоя эмульгатора на поверхности каплей дисперсной фазы в обоих случаях.

Опыт № 2. «Получение и свойства разбавленных эмульсий»

Приготовить 1 %-ный раствор машинного масла в ацетоне. Образуется истинный раствор. К 30 мл воды добавить по каплям 0,5 мл этого раствора, интенсивно встряхивая. Масло в воде не растворяется и образует коллоидный раствор (замена растворителя). Разлить его в 3 пробирки и оттитровать соответственно растворами 0,1 н NaCl; 0,05 н BaCl₂ и 0,001 н AlCl₃ до помутнения.

Оформление отчета

1. Определить пороги коагуляции для каждого раствора по формуле:

$$C_{пор} = \frac{cV}{\omega} \cdot 1000 \quad \text{ммоль/л}, \quad (75)$$

где c – концентрация электролита, моль/л;

V – объем раствора электролита, мл; ω – объем эмульсии, мл.

2. Проверить выполнение правила Шульце-Гарди по отношению к эмульсиям.

Контрольные вопросы и задания:

1. Классификация эмульсий по полярности жидкостей и концентрации дисперсной фазы.
2. Эмульгаторы. Жидкие и твердые эмульгаторы их действие.
3. Способы получения и разрушения эмульсий.
4. Обращение фаз эмульсий.

2 Поверхностные явления

2.1 Особые свойства поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение

На межфазной поверхности существует поле не скомпенсированных межмолекулярных сил из-за различия в составе и структуре контактирующих фаз, избыточные значения плотностей термодинамических функций, их «сгущение».

Межфазная поверхность – конечный по толщине слой, в котором свойства и термодинамические функции отличаются от таковых в объёме.

Молекулы, прилегающие к поверхности, по энергетическому состоянию отличны от находящихся в объёме (рисунок 25).

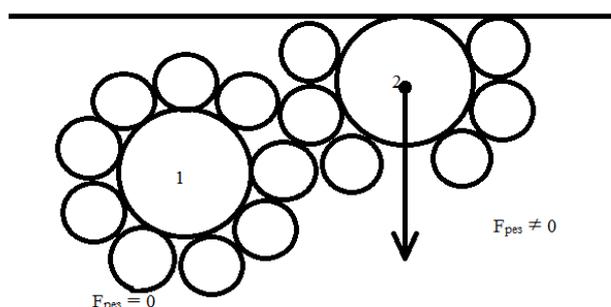


Рисунок 25 – Поведение молекул в поверхностном слое

Поверхностные молекулы втягиваются вглубь жидкости, и возникает внутреннее давление. Следствием этого является поверхностное натяжение σ – важная характеристика поверхности.

Существует две трактовки поверхностного натяжения – силовой и энергетический подход к объяснению поверхностного натяжения

С точки зрения силового подхода коэффициент поверхностного натяжения σ рассматривается на основе законов механики.

σ – следствие внутреннего давления.

σ – сила, приложенная к единице длины контура на поверхности раздела, стремящаяся сократить эту поверхность или препятствующую растяжению.

σ – мера стремления поверхности к сокращению, следствие межмолекулярных сил.

Коэффициент поверхностного натяжения σ можно рассчитать по формуле:

$$\sigma = \frac{Fn}{l}, \quad (76)$$

где σ – сила, приложенная к единице длины контура поверхности раздела фаз, действующая перпендикулярно контуру и тангенциально (вдоль) поверхности.

Энергетический подход заключается в следующем. Если мы осуществляем увеличения площади поверхности (например, диспергирование), то необходимо вывести молекулы из объёма на поверхность площадью S . Надо совершить работу против $P_{\text{внутр}}$. Значение работы тем больше, чем больше $P_{\text{внутр}}$ и мерой этой работы является σ .

Если осуществить обратный процесс увеличения площади S на величину dS , то полезная работа выражается формулой:

$$\sigma W' = \sigma dS \quad (77)$$

В обратимом процессе полезная работа максимальна и равна изменению энергий Гиббса (78) или Гельмгольца (79), взятых с обратным знаком.

$$\Sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right) T, V, n; \quad (78)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right) T, P, n; \quad (79)$$

В общем случае σ – частная производная любого термодинамического потенциала по площади межфракционной поверхности.

Единство энергетического и силового подхода демонстрирует опыт Дюпре (рисунок 26). Внутри прямоугольной рамки, одна из стенок которой подвижна, помещают мыльную пленку. При этом на подвижную сторону рамки действует сила поверхностного натяжения F_n , которая в отсутствие нагрузки, стремится сократить площадь поверхности пленки. Груз уравнивает эту силу. При увеличении груза на бесконечно малую величину происходит перемещение подвижной стороны рамки на dh . Груз при этом совершает работу против силы поверхностного натяжения F_n .

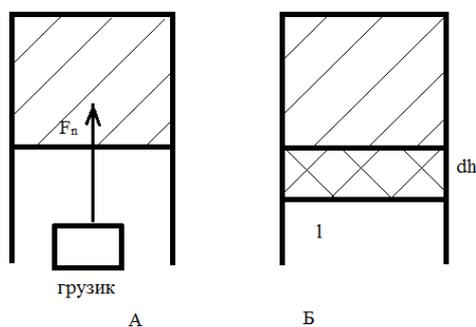


Рисунок 26 – Опыт Дюпре

При этом справедливо равенство:

$$\sigma W = -F_n dh \quad (80)$$

Из-за увеличения поверхности пленки возрастает поверхностная энергия, которую можно рассчитать по формуле:

$$dQ = \sigma dS = \sigma 2l dh \quad (81)$$

Коэффициент 2 учитывает двусторонность пленки. Формула (81) справедлива. Так как работа, совершаемая против силы поверхностного

натяжения, равна по величине и противоположна по знаку энергии ($\sigma W = -dQ$), то для расчета поверхностного натяжения справедлива формула:

$$\sigma = \left(\frac{F_n}{2l} \right) \quad (82)$$

Единицей измерения величины σ является Н/м или Дж/м².

Таким образом, поверхностное натяжение σ – не только удельная поверхностная энергия, но и сила, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность (приложение Б).

2.1.1 Методы определения коэффициента поверхностного натяжения

Выделяют статические и динамические методы. Рассмотрим некоторые из них.

Метод капиллярного поднятия

Метод основан на том, что жидкость, хорошо смачивающая стекло, поднимается в капилляре тем выше, чем меньше радиус капилляра. Высота поднятия жидкости прямо пропорциональна поверхностному натяжению жидкости и обратно пропорциональна плотности жидкости и радиусу трубки (рисунок 27 а).

Сталагмометрический метод (метод счета капель)

Метод является простым, но не достаточно точным. Под действием сил поверхностного натяжения жидкость, вытекающая из отверстия капилляра, принимает форму шарообразной капли (рисунок 27 б). Отрыв капли происходит тогда, когда ее вес преодолет действие поверхностного натяжения. Для жидкости с большим значением коэффициента поверхностного натяжения отрыв капли затруднен, образующиеся капли будут более крупными, чем у жидкости с меньшим поверхностным натяжением. Таким образом, число капель n ,

вытекающих из объема V , для жидкости с большим значением коэффициента поверхностного натяжения будет меньше, чем для жидкости с меньшим значением коэффициента поверхностного натяжения.

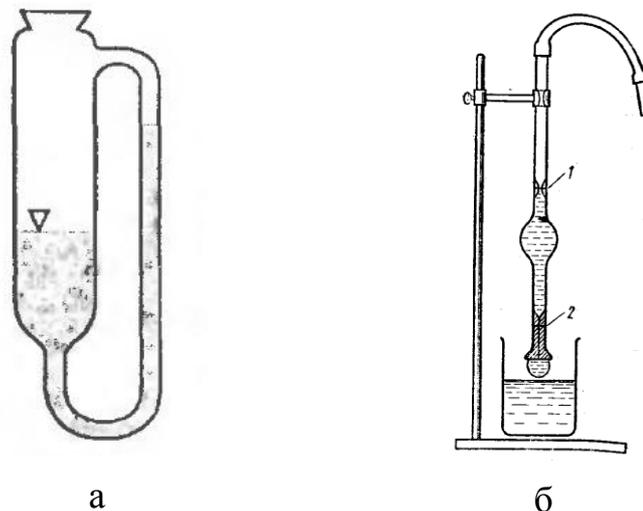


Рисунок 27 – Приборы для определения коэффициента поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия (а) и методом счета капель (б)

Метод отрыва кольца

Сущность метода состоит в том, что на поверхность жидкости кладется платиновое кольцо, подвешенное на нитях, затем измеряется сила, которую нужно приложить, чтобы оторвать кольцо от поверхности жидкости (рисунок 28). Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{pg}{2\pi(Dl)}, \quad (83)$$

где p – сила, которую необходимо затратить для отрыва;

D – внешний диаметр кольца;

l – толщина кольца.

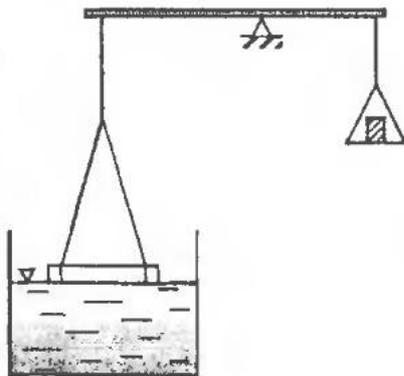


Рисунок 28 – Прибор для определения коэффициента поверхностного натяжения методом отрыва кольца

Метод Ребиндера (метод наибольшего давления в пузырьках)

Основной составной частью прибора является сосуд Ребиндера. В него погружают трубочку с капиллярным кончиком. Аспиратор создает разрежение в установке. Манометр измеряет давление, под которым выскакивает пузырек воздуха из капиллярного кончика. Через жидкость продувают пузырьки воздуха, одновременно создавая разрежение над исследуемой жидкостью. Затем манометром измеряют давление, под которым выскакивает пузырек воздуха (рисунок 29). Это давление находится в пропорциональной зависимости от коэффициента поверхностного натяжения.

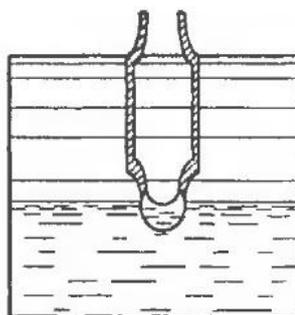


Рисунок 29 – Прибор для определения коэффициента поверхностного натяжения методом Ребиндера

2.1.2 Факторы, влияющие на коэффициент поверхностного натяжения

1. Химическая природа вещества (таблица 5).

Таблица 5 – Поверхностное натяжение некоторых жидкостей на границе с воздухом или паром

| Жидкость | Температура измерения, К | σ , мДж/м ² |
|----------|--------------------------|-------------------------------|
| Вода | 298 | 71,95 |
| Ртуть | 298 | 473,5 |
| Гелий | 3 | 0,22 |
| Медь | 1393 | 1270 |

2. Температура

При увеличении температуры коэффициент поверхностного натяжения уменьшается на границе с газовой фазой. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры близка к линейной для многих однокомпонентных жидкостей. Для растворов зависимость имеет более сложный характер. Д.И. Менделеев ввел такое понятие, как критическая температура ($T_{кр}$) – это температура, при которой коэффициент поверхностного натяжения равен нулю, т.е. при этой температуре двухфазная система «жидкость-пар» перестает существовать, поверхность раздела исчезает. Количественно зависимость поверхностного натяжения от температуры характеризует температурный коэффициент поверхностного натяжения. Данная зависимость выражается формулой:

$$\alpha = \frac{d\sigma}{dT} \quad (84)$$

Кроме того, существует уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T}\right)^n, \quad (85)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение данной жидкости вблизи температуры плавления. Для органических веществ $n = 1,23$, для жидких металлов $n = 1$.

3. Природа граничащих фаз

Коэффициент поверхностного натяжения зависит от той среды, с которой граничит данная жидкость. При этом взаимодействуют не чистые жидкости, а насыщенные растворы первой жидкости во второй и наоборот. В данном случае коэффициент поверхностного натяжения вычисляют по *правилу Антонова*: пограничное натяжение равно разности коэффициентов поверхностных натяжений этих жидкостей (на границе с воздухом) в условиях взаимного насыщения. Коэффициент поверхностного натяжения на границе между двумя взаимно насыщенными жидкостями А и В, находящимися в равновесии, равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с их собственным паром. Правило Антонова математически выражают формулой:

$$\sigma_{A/B} = \sigma_A - \sigma_B \quad (86)$$

Данное правило применимо к двум несмешивающимся жидкостям.

4. Наличие примесей

Например, присутствие цезия даже в следовых количествах ($C = 10^{-10}$ моль/л) снижает поверхностное натяжение ртути в сотни раз.

5. Заряд поверхности

Действие данного фактора объясняется электрокапиллярным эффектом. При увеличении заряда коэффициент поверхностного натяжения уменьшается. Количественно зависимость описывается уравнением Липпмана:

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = \rho_s, \quad (87)$$

где φ – электрический потенциал поверхности;

ρ_s – плотность электрического заряда поверхности.

Максимальное значение коэффициента поверхностного натяжения наблюдается в точке нулевого заряда ($\rho_s = 0$).

6. Кривизна поверхности жидкости

Поверхностное натяжение играет значимую роль в таких процессах как адсорбция, экстракция, обезвреживание сточных вод и других.

2.2 Адгезия. Когезия. Смачивание

Как известно, в соответствии со вторым законом термодинамики, самопроизвольно протекают процессы, для которых энергия Гиббса имеет отрицательное значение ($\Delta G < 0$). Энергия Гиббса поверхности пропорциональна площади поверхности и поверхностному натяжению. Следовательно, самопроизвольно поверхностные процессы могут протекать либо с уменьшением площади поверхности (например, коагуляция), либо с уменьшением межфазного натяжения. Адгезия является одним из таких процессов.

Адгезия – это явление, при котором две конденсированные фазы приводятся в тесный контакт друг с другом и под действием межмолекулярных и иных сил прочно прилипают друг к другу так, что для их разделения необходимо совершить усилие – *работу адгезии*.

Различают несколько видов адгезии. Адгезия типа «жидкость–твердое тело» широко распространена на практике и представляет собой смачивание или растекание.

При адгезии между двумя взаимно нерастворимыми жидкостями, то есть при адгезии типа «жидкость-жидкость» образуется двухфазная система, которая характеризуется межфазовым поверхностным натяжением. В результате энергия Гиббса снижается на величину работы адгезии W_a , которая рассчитывается по *уравнению Дюпре*:

$$W_a = \sigma_{т,г} + \sigma_{т,ж} - \sigma_{ж,г} \quad (88)$$

Когезия – взаимодействие атомов и молекул внутри одной фазы. Силу когезионного взаимодействия характеризует поверхностное натяжение. Следовательно, работу когезии определяют по формуле (89), в которой коэффициент 2 указывает на то, что образуются две новые поверхности:

$$W_k = 2\sigma \quad (89)$$

Существует **правило Гаркинса**, согласно которому растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление растекающейся. Если $\varphi > 0$, то происходит растекание, если $\varphi < 0$, то растекания не наблюдается.

Смачивание – это способность капли жидкости растекаться по твердой поверхности. Процесс смачивания рассматривают на границе раздела трех фаз (твердой, жидкой, газообразной или углеводородной в нефтехимии).

Количественной оценкой смачивания является величина краевого угла θ .

Краевой угол θ – это угол, образованный поверхностью твердого тела с касательной, проведенной к поверхности жидкости из точки ее соприкосновения с поверхностью.

Краевой угол θ измеряется в сторону более полярной жидкости (рисунок 30).

Поверхностное натяжение – это сила, которую можно отнести к единице поверхности, поэтому его можно представить в виде векторных величин. При равновесии соблюдается равенство, которое называется *уравнением Юнга*:

$$\sigma_{Т,Г} = \sigma_{Т,Ж} + \sigma_{Ж,Г} \cos \theta \quad (90)$$

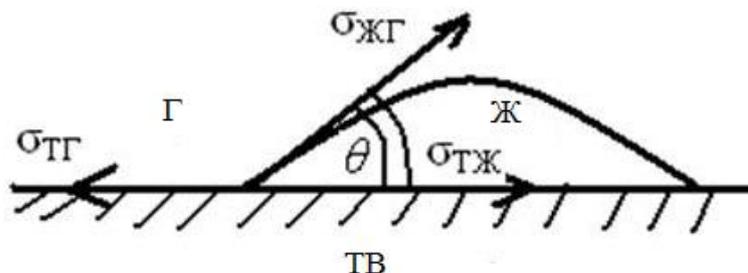


Рисунок 30 – Смачивание

Если величина краевого угла θ меньше 90° , то данная поверхность хорошо смачивается жидкостью. В том случае, когда значение краевого угла θ стремится к 0° , наблюдается идеальное смачивание. Идеальное несмачивание наблюдается при θ , приближенном к 180° (таблица 6).

Таблица 6 – Значение краевого угла θ на границе «твердое тело-вода-воздух»

| Твердое тело | Кварц | Малахит | Графит | Тальк | Сера | Парафин |
|--------------|-----------|------------|---------------|------------|------------|-------------|
| θ | 0° | 17° | $55-60^\circ$ | 69° | 78° | 106° |

Смачивание можно рассматривать как разновидность адгезии, относящуюся к взаимодействию типа т –ж. Работа адгезии в этом случае рассчитывается через косинус краевого угла θ по уравнению Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma_{Ж,Г} + \sigma_{Ж,Г} \cdot \cos \theta \quad (91)$$

Смачивание тем лучше, чем меньше коэффициент поверхностного натяжения жидкости и чем ближе полярности твердого тела и жидкости.

Различают контактное и иммерсионное смачивание. **Иммерсионное смачивание** наблюдается при полном погружении твердого тела в жидкую среду.

Контактное смачивание характеризуется наличием третьей фазы – воздуха.

Характеристиками процесса смачивания являются дифференциальная и интегральная теплота смачивания.

Дифференциальная теплота смачивания – это теплота, которая выделяется при нанесении на поверхность при данной степени ее заполнения бесконечно малого количества жидкости.

Интегральная теплота смачивания – это теплота, которая выделяется при нанесении определенного количества жидкости на единицу площади поверхности.

П.А. Ребиндер ввел **критерий гидрофильности поверхности** – это отношение теплот смачивания поверхности водой и каким-нибудь углеводородом.

Если $\frac{q_{\text{воды}}}{q_{\text{УВ}}} < 0$, то поверхность гидрофобна. Если $\frac{q_{\text{воды}}}{q_{\text{УВ}}} > 0$, то поверхность гидрофильна.

2.3 Адсорбция

Адсорбция – это самопроизвольное концентрирование вещества на границе раздела фаз.

Адсорбция представляет собой самопроизвольный процесс, который сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения.

Адсорбент – это вещество, которое концентрирует на своей поверхности другое вещество.

Адсорбат – это поглощенное вещество.

Адсорбтив – это поглощаемое вещество, находящееся в объеме и способное адсорбироваться.

2.3.1 Основы термодинамики поверхностного слоя

В любой гетерогенной системе существует **поверхностный слой** – область между двумя соприкасающимися фазами, свойства которой отличаются от свойств фаз. Толщина поверхностного слоя составляет несколько нанометров.

Этот неоднородный по свойствам переходный слой был назван Гиббсом **физической поверхностью разрыва**.

Наиболее просто связь между поверхностными свойствами и термодинамическими характеристиками может быть рассмотрена для однокомпонентных двухфазных систем, например, жидкость – пар.

Термодинамическое описание основано на рассмотрении закономерностей её изменения по мере её пересечения (в нормальном направлении, то есть перпендикулярно) усредненных значений плотности термодинамических функций.

Чтобы получить связь между характером распределения плотности термодинамической функции в поверхности разрыва и макроскопическими характеристиками поверхности и объёмных фаз, используется два подхода (рисунок 31):

- 1) метод избыточных величин Гиббса;
- 2) метод «слоя конечной толщины».

Гиббс предложил относить все изменения термодинамических параметров в слое в сравнении с параметрами объёмной фазы к разделяющей поверхности, не имеющей объёма или толщины.

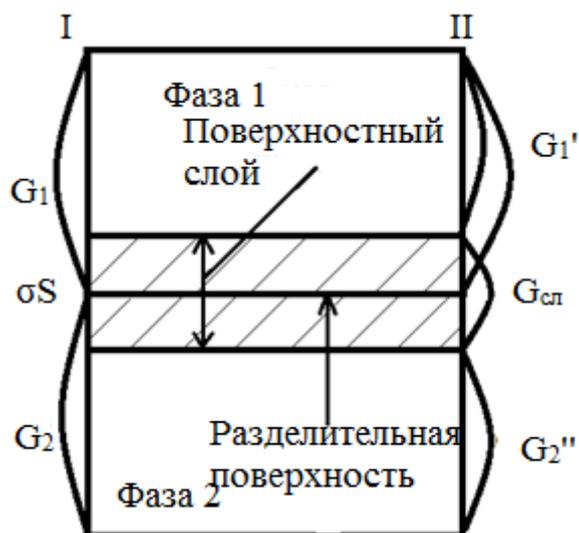


Рисунок 31 – Схема межфазной поверхности

В соответствии с этим методом поверхность характеризуется непосредственно отражающими проявлениями поверхностной энергии избыточными термодинамическими параметрами, а объемные фазы считаются однородными вплоть до разделяющей поверхности. В соответствии с методом избыточных величин энергия Гиббса системы рассчитывается по формуле:

$$G = G_1 + G_2 + \sigma S, \quad (92)$$

где G_1 – энергия Гиббса фазы 1;

G_2 – энергия Гиббса фазы 2;

σS – поверхностная энергия Гиббса, которая является избыточной (имеется ввиду избыток энергии Гиббса реальной системы по сравнению с идеализированной).

В методе «слоя конечной толщины» рассматривается слой, имеющий определённые размеры, и энергия Гиббса определяется из выражения:

$$G = G_1' + G_2'' + G_{\text{сл}} = G_1' + G_2'' + G_{\text{сл}}^v + \sigma S, \quad (93)$$

где G_1' – энергия Гиббса фазы 1;

G_2'' – энергия Гиббса фазы 2;

$G_{\text{сл}}^v + \sigma S$ – энергия Гиббса слоя;

$G_{\text{сл}}^v$ – энергия объема поверхностного слоя;

σS – избыточная поверхностная энергия.

В этом уравнении все параметры отвечают реальному строению системы. Но методом использует довольно сложные уравнения, так как термодинамические параметры изменяются нелинейно по толщине слоя.

Достоинство «метода Гиббса» заключается в том, что он позволяет применять к избыткам термодинамических функций обычные соотношения, справедливые для объёмных фаз.

Например, избыток внутренней энергии поверхности конденсированных систем характеризуется выражением:

$$U^s = A^s + TS^s, \quad (94)$$

где A^s – работа единицы поверхности;

S^s – энтропия единицы поверхности.

Поверхностное натяжение можно выразить формулой:

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right)_{V,T} \quad (95)$$

Кроме того, справедливы соотношения:

$$A^s = \sigma = U^s - TS^s \quad (96)$$

$$\left(\frac{\partial A^s}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V = -S^s \quad (97)$$

$$\sigma = U^s + T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \quad (98)$$

В соответствии со II законом термодинамики избыточная энергия рассчитывается по формуле:

$$S^s = \frac{q^s}{T}, \quad (99)$$

где q^s – теплота образования единицы поверхности в обратном процессе.

Учитывая так же, что $A^s = \sigma$, получаем выражение:

$$U^s = \sigma + q^s (*) \quad (100)$$

Из объединенного уравнения I и II законов термодинамики (101), в которое входят все виды энергии:

$$dq = -SdT + Vdp + \sigma dS + \sum Mi \cdot dni + \varphi dq \quad (101)$$

при постоянстве всех параметров имеем выражение:

$$dq^s = -S^s dT \text{ или } \left(\frac{\partial Q^s}{\partial T}\right)_p = -S^s = -\frac{q^s}{T} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p \quad (102)$$

Подставляя выражение (102) в формулу (100), получаем уравнение Гиббса – Гельмгольца (103), которое связывает постоянную поверхностную энергию с верхним натяжением:

$$U^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p, \quad (103)$$

где $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения (<0).

Если $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0$, то поверхностное натяжение на границе данной жидкости с ее насыщенным паром равно нулю, следовательно, исчезает поверхность раздела между фазами. Такое значение температуры Д.И. Менделеев назвал **критическим** ($T_{кр}$).

2.3.2 Адсорбция на границе «твердое тело – газ»

Адсорбция на границе «твердое тело – газ» – это процесс концентрирования молекул газовой фазы на поверхности твердого адсорбента.

Впервые количественно процесс адсорбции молекул газа на твердых адсорбентах описал Фрейндлих. Уравнение Фрейндлиха является эмпирическим и выражается формулой:

$$a = Kp^{1/n}, \quad (104)$$

где a – количество адсорбированного вещества на единице массы адсорбента;

p – равновесное давление газа над поверхностью адсорбента;

$K, 1/n$ – константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбата.

Графическая зависимость a от p называется **изотермой адсорбции** (рисунок 32). Изотерма показывает, что с увеличением давления количество адсорбированного вещества может бесконечно увеличиваться. Опытные данные свидетельствуют о том, что адсорбция не может протекать бесконечно и при определенном значении величины p наблюдается постоянное количество адсорбированного вещества.

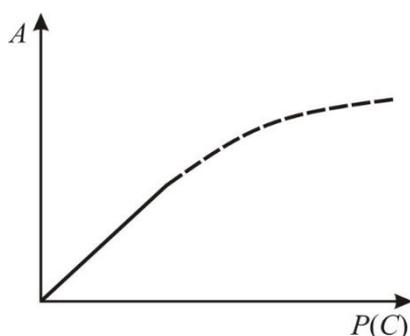


Рисунок 32 – Изотерма адсорбции

Недостатком уравнения Фрейндлиха является несовпадение экспериментальных и расчетных данных, а также отсутствие теории адсорбции.

Однако, уравнение Фрейндлиха, несмотря на недостатки, широко используется при технологических расчетах, для определения констант K и $1/n$.

Наиболее часто для этого используют графический метод (рисунок 33).

Преобразуем уравнение (104) в линейную зависимость (105) и прологарифмируем его (106):

$$\lg a = \lg (Kp^{1/n}) \quad (105)$$

$$\lg a = \lg K + 1/n \lg p \quad (106)$$

Таким образом, пришли к линейной зависимости вида $y = a_0 + bx$.

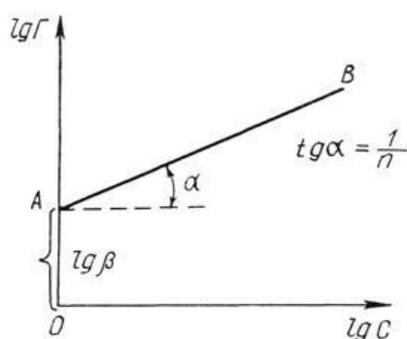


Рисунок 33 – Графическое решение уравнения Фрейндлиха

Впервые теорию адсорбции предложил Ленгмюр. Основные положения теории Ленгмюра:

1. Процесс адсорбции является обратимым и его можно рассматривать как обратимую квазихимическую реакцию.

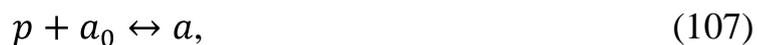
2. Молекулы адсорбата адсорбируются на «активных центрах», имеющих избыточную поверхностную энергию (выступы, сколы, шероховатости, трещины).

3. Молекулы адсорбата образуют на поверхности адсорбента монослой.

Псевдохимическая реакция процесса адсорбции имеет вид:

Молекула газа + «активный центр» \leftrightarrow адсорбционный комплекс, $\Delta H < 0$.

Представим процесс количественно, представив процесс в виде уравнения обратимой химической реакции уравнения:



где p – давление;

a_0 – концентрация активных центров на единице поверхности;

a – количество адсорбированного вещества.

Для уравнения (103) константа равновесия выражается формулой:

$$K_{\text{равн}} = \frac{a}{pa_0} \quad (108)$$

Концентрация активных центров на единице поверхности представляют в виде разности:

$$a_0 = a_{\text{max}} - a, \quad (109)$$

где a_{max} – максимальное количество адсорбата, способное разместиться на единице поверхности адсорбента, или предельная адсорбция.

Проведем ряд математических преобразований:

$$K_{\text{равн}} = \frac{a}{p(a_{\text{max}} - a)} \quad (110)$$

$$a = K_{\text{равн}} p (a_{\text{max}} - a) \quad (111)$$

$$a = K_{\text{равн}} p a_{\text{max}} - K_{\text{равн}} p a \quad (112)$$

$$a + K_{\text{равн}} p a = K_{\text{равн}} p a_{\text{max}} \quad (113)$$

$$a (1 + K_{\text{равн}} p) = K_{\text{равн}} p a_{\text{max}} \quad (114)$$

Из полученного уравнения выразим величину a , получим уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$a = \frac{K_{\text{равн}} p a_{\text{max}}}{1 + K_{\text{равн}} p} \quad (115)$$

Проанализируем зависимость:

1. При малых значениях p произведение $K_{\text{равн}} p \ll 1$. Уравнение Ленгмюра принимает вид выражения:

$$a = K_{\text{равн}} p a_{\text{max}}, \quad (116)$$

что графически соответствует линии, выходящей из начала координат.

2. При больших значениях p произведение $K_{\text{равн}} p \gg 1$

3. $a = a_{\text{max}}$

Таким образом, изотерма адсорбции Ленгмюра имеет вид, приведенный на графике (рисунок 34).

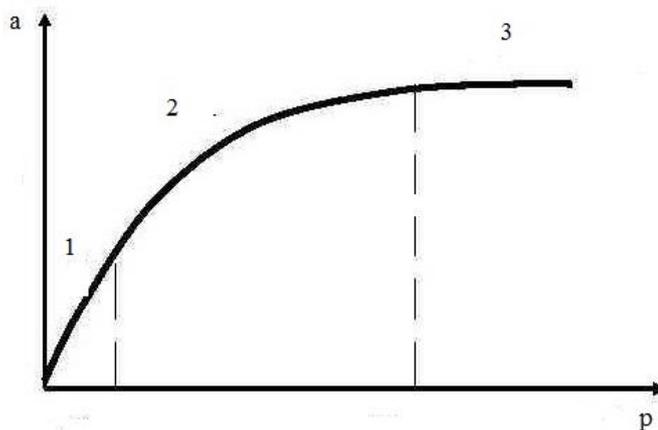


Рисунок 34 – Изотерма адсорбции Ленгмюра

При a_{max} поверхность адсорбента покрыта сплошным монослоем адсорбированных молекул.

Так как количество адсорбата зависит от площади поверхности адсорбента, то эффективные адсорбенты должны иметь высокоразвитую, например, пористую, поверхность.

2.3.3 Адсорбция на границе «жидкость – газ»

Адсорбция на границе «жидкость – газ» – это процесс концентрирования молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) из раствора в поверхностном слое жидкости.

Молекулы ПАВ состоят из углеводородного радикала (неполярная часть, гидрофобная) и полярной функциональной группы: -ОН, -COОН, -СОН, -NH₂, -SO₃ (рисунок 35).

Молекулы ПАВ дифильны по своей природе, то есть разные части молекулы по-разному взаимодействуют с водой. Следствием этого является ориентация молекул ПАВ на границе «жидкость – газ».

К ПАВ относятся многие органические вещества, содержащие полярные функциональные группы (альдегиды, спирты, кислоты, соли карбоновых кислот).

Поверхностное натяжение воды является максимальным среди всех жидкостей (исключением являются жидкие металлы), поэтому молекулы ПАВ, попадая в воду, выталкиваются в поверхностный слой и заменяют в нем часть молекул воды. Так как силы взаимодействия между молекулами ПАВ и молекулами воды всегда меньше, чем силы взаимодействия между молекулами воды, то наличие молекул ПАВ в поверхностном слое всегда приводит к уменьшению поверхностного натяжения жидкости.

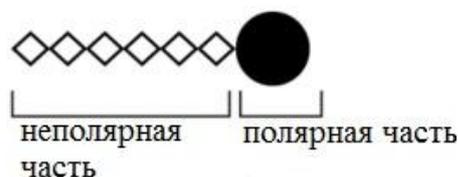


Рисунок 35 – Молекула ПАВ

Если количество ПАВ в растворе превышает количество, необходимое для заполнения поверхности жидкости, то оставшиеся молекулы ПАВ вынуждены находиться внутри жидкой фазы. В этом случае молекулы ПАВ образуют в глубине жидкой фазы структуры такого строения, чтобы соответствовать свойствам дифильности, то есть неполярная часть не должна взаимодействовать с водой. Такие структуры называются *мицеллами Гартли* (рисунок 36).

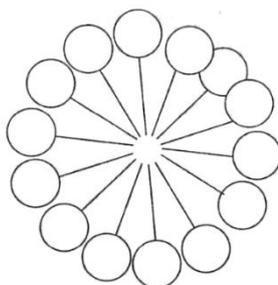


Рисунок 36 – Схема мицеллы Гартли

Если в жидкости находятся частицы органического вещества, то в момент образования мицелл органическое вещество попадает внутрь. На практике наблюдается повышенная растворимость органического вещества в воде (мытьё посуды, стирка). Такой процесс называется солубилизацией.

Уравнение Гиббса

Рассмотрим поведение молекул ПАВ в поверхностном слое жидкости. Предположим, что концентрация ПАВ в поверхностном слое превышает концентрацию ПАВ в глубине жидкой фазы. Тогда адсорбция молекул ПАВ на единице площади поверхности жидкости будет определяться формулой:

$$\frac{C_0 - C}{S} = \Gamma, \quad (117)$$

где C_0 – концентрация ПАВ в поверхностном слое;

C – концентрация ПАВ в глубине жидкости;

S – площадь поверхности жидкости адсорбция.

Пусть $C_0 - C = 1$ моль/л, тогда $\frac{1}{S} = \Gamma$.

Так как процесс адсорбции связан с переносом ПАВ из глубины фазы в поверхностный слой жидкости, то при этом совершаются следующие виды работы:

1. Работа по уменьшению поверхностной энергии, которая выражается формулой:

$$dU = Sd\sigma \quad (118)$$

2. Работа против сил осмотического давления вычисляется по уравнению:

$$dU_{\text{осм}} = Vdp \quad (119)$$

Данные виды работ равны по величине, но противоположны по знаку:

$$-Sd\sigma = Vdp \quad (120)$$

Так как молекулы ПАВ ведут себя в растворе подобно молекулам идеального газа, то можно применить уравнение Менделеева – Клапейрона (121) и выразить из него объем:

$$pV = RT \quad (121)$$

$$V = \frac{RT}{p} \quad (122)$$

Тогда выражение (120) примет вид равенства:

$$-Sd\sigma = \frac{RT}{p} dp \quad (123)$$

Осмотическое давление определяется выражением:

$$dp = RTdC \quad (124)$$

Так как $dp \sim dC$, то работу по уменьшению поверхностной энергии можно выразить через концентрацию:

$$-Sd\sigma = \frac{RT}{C} dC \quad (125)$$

С учетом, что $\frac{1}{\Gamma} = S$ формула (125) преобразуется в выражение:

$$-\frac{1}{\Gamma} d\sigma = \frac{RT}{C} dC \quad (126)$$

Выразим величину Γ и получим уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (127)$$

где c – равновесная концентрация ПАВ в растворе, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная [8,314 Дж/(моль · К)];

T – абсолютная температура;

$d\sigma/dc$ – поверхностная активность.

Уравнение Шишковского. Переход от уравнения Гиббса к уравнению Лэнгмюра. При малых концентрациях ПАВ поверхностное натяжение уменьшается прямо пропорционально концентрации:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = kc, \quad (128)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя.

При сравнительно больших концентрациях снижение во времени поверхностного натяжения с увеличением концентрации описано эмпирическим уравнением Шишковского, которое он предложил в 1908 году:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right), \quad (129)$$

где B – константа, которая зависит от природы ПАВ (при 20 °С $B = 0,2$);

$1/A$ – константа, называемая удельной капиллярной постоянной, характерна для каждого ПАВ.

Уравнение Шишковского хорошо применимо для вычисления поверхностного натяжения жирных кислот с небольшим числом атомов углерода (до 8 атомов С).

В 1917 г. Ленгмюром было показано, что пользуясь уравнением Шишковского, можно перейти от уравнения Гиббса к уравнению Ленгмюра. Переход представим в виде соотношений (130 – 137):

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right) = \sigma_0 B \ln\left(\frac{C+A}{A}\right) = \sigma_0 B \ln(C+A) - \sigma_0 B \ln A \quad (130)$$

Так как $A = \text{const}$, то $\ln A = 0$

Дифференцируем уравнение:

$$-d\sigma = \sigma_0 B \, d\ln(C + A) = \frac{\sigma_0 B dC}{C+A} \quad (131)$$

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\sigma_0 B}{C+A} \quad (132)$$

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (133)$$

Получим уравнение Гиббса:

$$\Gamma = \frac{\sigma_0 B}{C+A} \frac{C}{RT} = \frac{\sigma_0 B}{RT} \frac{C}{C+A} \quad (134)$$

$$\Gamma_\infty = \frac{\sigma_0 B}{RT} \quad (135)$$

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{C+A} \quad (136)$$

Разделим на A . Учтем, что $\frac{1}{A} = b$. Получим уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bC}{bC+1} \quad (137)$$

Константа $1/A$, служащая мерой капиллярной активности вещества, оказывается равной постоянной b в уравнении Ленгмюра. Следовательно, уравнение Шишковского является «переходным мостиком», который соединяет уравнение Гиббса, выведенное, исходя из чисто термодинамических представлений, и уравнение Ленгмюра, выведенное на основе молекулярных представлений.

2.3.4 Адсорбция на границе «твердое тело – жидкость»

Адсорбция на границе твердое «тело – жидкость» – это процесс концентрирования молекул или ионов растворенного вещества на поверхности твердого сорбента.

Особенностью данного вида адсорбции является наличие в системе третьего компонента – молекул растворителя. Эти молекулы выполняют роль конкурентов по отношению к молекулам или ионам растворенного вещества, то есть также могут сорбироваться на поверхности твердых адсорбентов.

Различают следующие виды адсорбции на границе «твердое тело-жидкость»:

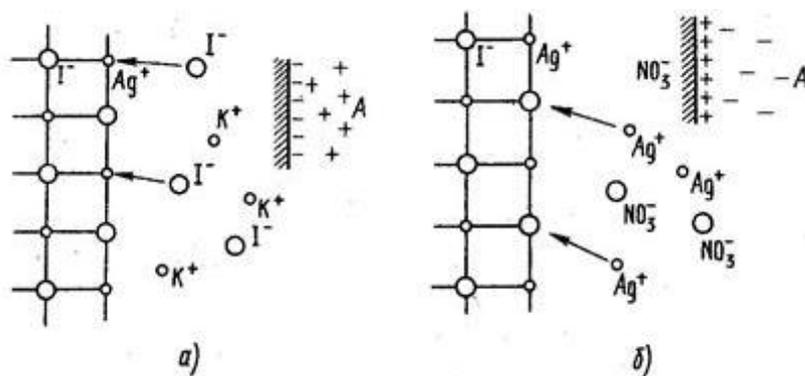
1. Молекулярная адсорбция – это адсорбция молекул растворенного вещества. Для того, чтобы на поверхности твердых адсорбентов сорбировались молекулы растворенного вещества необходимо соблюдать правило полярности: полярности адсорбента и адсорбата должны совпадать, а полярности адсорбента и растворителя должны быть противоположны.

Правило Ребиндера – правило уравнивания полярностей: Вещество А может адсорбироваться на поверхности раздела фаз в том случае, если наличие вещества А в поверхностном слое приводит к уравниванию разности полярностей этих фаз. Иными словами, адсорбция будет идти, если значение полярности вещества А, которое характеризуется диэлектрической постоянной, лежит между диэлектрическими постоянными веществ В и С. Из правила уравнивания

полярностей следует, что чем больше разность полярностей между растворимым веществом и раствором, тем лучше оно будет сорбироваться.

Количественно адсорбция оценивается с помощью уравнений, аналогичных уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра.

2. Ионная адсорбция – это селективная адсорбция ионов из раствора на поверхности кристаллических веществ (рисунок 37). Данный вид адсорбции подчиняется **правилу Фаянса-Панета**: На поверхности кристаллических веществ избирательно адсорбируются только те ионы, которые достраивают кристаллическую решетку твердой фазы.



а – адсорбция ионов I^- на поверхности AgI ; б – адсорбция ионов Ag^+ на поверхности AgI

Рисунок 37 – Схема ионной адсорбции

В результате ионной адсорбции поверхность твердой фазы приобретает заряд.

3. Ионообменная адсорбция.

Некоторые адсорбенты содержат на своей поверхности ионы, которые слабо связаны с адсорбентом и могут замещаться на ионы из раствора. Такие адсорбенты называются ионитами.

Обмен между ионами ионита и раствора зависит от адсорбционной способности ионов. Ион с большей адсорбционной способностью замещает ион на поверхности ионита. Адсорбционная способность иона тем выше, чем больше радиус иона и его заряд. В соответствии с этим правилом составлены лиотропные

ряды – ряды Гофмейстера, в которых каждый последующий ион замещает предыдущий.

Таблица 7 – Ряды Гофмейстера

| | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$ | $Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+} < Si^{4+}$ |
| $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ | $H^+ \ll Be^{2+} \ll Al^{3+}$ |

Ионообменная адсорбция широко используется в системах водоочистки. При этом исходные иониты содержат ионы с наименьшей адсорбционной способностью (H^+ , Cl^- , Na^+ , NH_4^+). Обмен происходит только между ионами одного знака и в эквивалентных количествах, поэтому каждый ионит может замещать определенное количество ионов, характеризуемое ионообменной емкостью. Так как процесс является обратимым, то возможна регенерация (восстановление) ионитов.

2.3.5 Кинетика адсорбции. Динамическое уравнение адсорбции. Уравнение Френкеля

Динамический подход к рассмотрению кинетики адсорбции предложен Ленгмюром, развит в работах де Бура. Адсорбция рассматривается как равновесное состояние на базе термостатических и электростатических представлений.

Молекулы газа движутся прямолинейно во всех направлениях, непрерывно ударяются о твердую поверхность (о поверхность твердого тела), контактирующую с газовой фазой. В результате молекула либо немедленно отразится от поверхности под углом, равным углу падения, либо она задержится некоторое время в поверхностном слое и лишь потом перейдет в газовую фазу.

При этом направление движения уже не зависит от начального, молекула адсорбата не сохранит «память пути».

Возникает вопрос: Какова продолжительность «жизни» молекулы в адсорбционном слое? До тех пор, пока она не получит необходимой энергии (за счёт флуктуации теплового движения) для преодоления удерживающих сил, то есть энергии адсорбции. За время задержки молекул на поверхности происходит теплообмен между адсорбентом и адсорбатом, газ нагревается от контакта с горячей поверхностью, и наоборот (нагрев воздуха).

Задержка молекул на поверхности приводит к увеличению концентрации газа в поверхностном слое, то есть к адсорбции.

Таким образом, сущность адсорбции заключается в пребывании молекул на поверхности в течение определенного времени.

Основное динамическое уравнение:

$$\gamma = n\tau, \quad (138)$$

где τ - время адсорбции;

γ – количество адсорбированного вещества, молекул/см²;

n – число молекул, ударяющихся об единицу поверхности в единицу времени (молекул/см²·С).

На основании кинетической теории газов число молекул, ударяющихся об единицу поверхности в единицу времени n вычисляют по формуле:

$$n = N\Delta p / \sqrt{2\pi MRT} \quad (139)$$

Расчеты по уравнению показывают, что значение n – очень велико.

Этим объясняется поглощение влаги многими веществами (гигроскопичность).

При относительной влажности 10 % $p=1,76$ мм рт.ст. при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $n = 10^{21}$ молекул/см².

Площадь S , занимаемая молекулой H_2O $A_0 = 0,1\text{ нм}^2 = 10^{-15}\text{ см}^2$, то число молекул $n = 10^{15}$ молекул/см². Следовательно, монослой может образоваться за 10^{-6} с. На основании чего можно сделать вывод, что адсорбция протекает практически мгновенно.

Скорость адсорбции определяется скоростями следующих основных стадий:

- 1) подвод вещества к поверхности зерен адсорбента – внешняя диффузия;
- 2) перемещение вещества внутри зерен по порам адсорбента – внутренняя диффузия;
- 3) собственно адсорбция.

В состоянии динамического равновесия между паром и поверхностным слоем на твердом теле или жидкости число поступающих молекул n должно быть равно числу выходящих молекул n_v ($n = n_v$). В этом случае макроскопически ничего не происходит.

Время адсорбции τ можно определить экспериментально. Например, кадмий адсорбируется на стекле от 10^{-6} с до 10^{-12} с, сильно меняется с изменением температуры. Аргон адсорбируется на стекле в течение $3 \cdot 10^{-6}$ с при 90 K и $75 \cdot 10^{-5}$ с при 78 K .

Зависимость времени адсорбции τ от температуры вывел Т. Я. Френкель в 1924 году:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_a}{RT}\right), \quad (140)$$

где τ_0 – период колебания молекулы в направлении, нормальном к поверхности;

Q_a – молярная теплота адсорбции.

Наряду с динамическим подходом, существует и статистический вывод зависимости времени адсорбции от температуры. Поток десорбции (число молекул

в единицу времени) с площади 1 см^2 может быть выражен или через общее число молекул γ , или через число «активных» молекул γ^* , обладающих энергией, равной или большей молярной теплоты адсорбции Q_a и отрывающихся от первого толчка.

Справедливо равенство:

$$\frac{\gamma}{\tau} = \frac{\gamma^*}{\tau_0}, \quad (141)$$

где γ – общее число молекул;

γ^* - число «активных» молекул;

τ – время адсорбции;

τ_0 – период колебания молекулы в направлении, нормальном к поверхности.

Согласно закону Больцмана, число «активных» молекул можно рассчитать по формуле:

$$\gamma^* = \gamma \exp\left(\frac{-Q_a}{RT}\right) \quad (142)$$

Подставим выражение (142) в (141), выразим τ , получим уравнение Френкеля:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (143)$$

Уравнение Френкеля позволяет вычислить τ , исходя из молярной теплоты адсорбции Q_a , которая определяется экспериментально. Период $\tau_0 - 10^{-13}$ с. Время адсорбции τ сильно зависит от температуры и молярной теплоты адсорбции Q_a (таблица 8).

Адсорбция O_2 на W ($Q_a = 808$ кДж/моль) – все равно, считать ли τ в сек или 100-летиях – значение несоизмеримо ни с жизнью человека, ни с возрастом Земли.

При высоких значениях молярной теплоты адсорбции Q_a процесс адсорбции практически необратим. Сорбированные молекулы нельзя удалить никакой откачкой, так как они будут находиться на поверхности в течение времени τ и равновесие практически не установится.

При $Q_a > 100$ кДж/моль молекула живет на месте недели, годы, тысячелетия. Следовательно, хемосорбция является локализованной.

Таблица 8 – Зависимость времени адсорбции от молярной теплоты адсорбции

| Физическая адсорбция | | Химическая адсорбция | |
|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| Q_a , кДж/моль | τ_c | Q_a , кДж/моль | τ_c |
| 1,6 | $1,1 \cdot 10^{-12}$ | 60 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 6 | $1,3 \cdot 10^{-12}$ | 80 | $1 \cdot 10^2$ |
| 24 | $1 \cdot 10^{-10}$ | 100 | $6 \cdot 10^5$ (неделя) |
| 40 | $3 \cdot 10^{-6}$ | 120 | $4 \cdot 10^9$ (>100лет) |
| | | 160 | 10^7 |
| | | 808 | 10^{126} |

Температура в уравнении Френкеля входит в экспоненту, поэтому с увеличением температуры время адсорбции τ резко уменьшается. Как следствие, количество адсорбированного вещества γ уменьшается (так как $\gamma = n \cdot \tau$).

С возрастанием температуры и уменьшением времени адсорбции τ быстрее наступает адсорбционное равновесие и увеличивается скорость диффузии адсорбата в тонкие поры адсорбента (процесс, лимитирующий диффузию).

Технологически регулирование адсорбционного процесса температурой определяется поставленной задачей (полное или быстрое поглощение газа).

Скорости адсорбции и диффузии важны для расчетов адсорбционных и каталитических процессов.

2.4 Лабораторная работа 4 Исследование взаимосвязи между поверхностным натяжением и адсорбцией

Теоретическая часть

Соотношение содержания компонентов раствора на границе раздела фаз и, в частности, на границе водный раствор – воздух иное, чем в объеме. Вещества, характеризующиеся сильным взаимодействием с молекулами растворителя и большим поверхностным натяжением, в основном остаются в объеме, и поверхностный слой обеднен этими веществами. Их присутствие в поверхностном слое, обусловленное диффузией, приводит к некоторому возрастанию поверхностного натяжения, однако это возрастание незначительно из-за малой концентрации веществ в поверхностном слое. В данном случае говорят об отрицательной адсорбции, а соответствующие вещества называют *поверхностно-инактивными*. Очевидно, что если раствор двухкомпонентный, то есть состоит из растворителя и растворенного вещества, то отрицательной адсорбции растворенного вещества сопутствует положительная адсорбция растворителя.

Вещества, характеризующиеся слабым взаимодействием с молекулами растворителя и малым поверхностным натяжением, концентрируются у границы раздела фаз, т.е. адсорбируются. При этом уменьшается поверхностное натяжение раствора, что вполне естественно, так как поверхностное натяжение таких веществ мало.

Вещества, адсорбирующиеся на границе раздела фаз, называются *поверхностно-активными*. Положительной адсорбции растворенного вещества сопутствует отрицательная адсорбция растворителя.

Связь между избыточным количеством вещества, приходящимся на единицу поверхности, - адсорбцией Γ моль/см² – и способностью вещества снижать поверхностное натяжение σ разбавленных растворов описывается уравнением Гиббса (формула 127).

Определив экспериментально зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации – изотерму поверхностного натяжения, и пользуясь уравнением Гиббса, можно найти значение адсорбции при различных концентрациях и определить характеристики поверхностного слоя, а именно: максимальное значение адсорбции, площадь, занимаемую молекулой ПАВ в предельно-насыщенном слое, толщину поверхностного слоя.

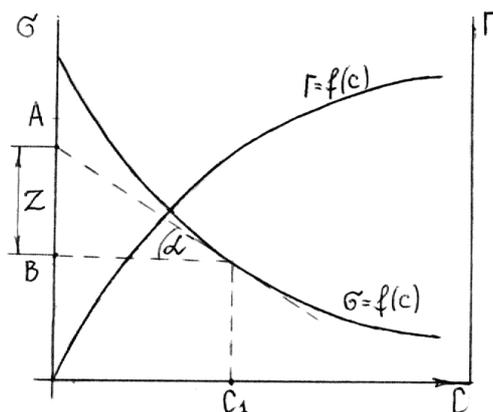


Рисунок 38 - Построение изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения

Изотерма поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ представлена на рисунке 38. Если в какой-либо точке кривой, например в точке a , провести касательную к кривой, то, как известно, тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс $tg \varphi$ равен первой производной в этой точке.

Из рисунка 38 видно, что длину отрезка z можно рассчитать по формуле:

$$z = -c_a \operatorname{tg} \varphi = -c_a \frac{d\sigma}{dc}, \quad (144)$$

где z – отрезок, отсекаемый на оси ординат горизонтальной прямой, проведенной через заданную точку a , и касательной кривой в этой точке;

c_a – концентрация ПАВ, соответствующая точке a .

Подставляя z в уравнение Гиббса (127), получаем выражение:

$$\Gamma = \frac{z}{RT}, \quad (145)$$

Определив для ряда точек на изотерме поверхностного натяжения отрезки z , можно по уравнению (145) построить изотерму адсорбции.

По изотерме адсорбции, пользуясь уравнением Ленгмюра (137), можно вычислить предельное значение адсорбции Γ_∞ , соответствующее образованию мономолекулярного слоя. Уравнение Ленгмюра можно преобразовать в уравнение прямой в координатах c/Γ и c :

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty k} + \frac{c}{\Gamma_\infty} \quad (146)$$

Очевидно, что $\Gamma_\infty = ctg\alpha$, где α - угол наклона прямой к оси абсцисс; $1/\Gamma_\infty k$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Зная Γ_∞ и $1/\Gamma_\infty k$, находят значение k .

По известному значению Γ_∞ определяют площадь молекулы $S_{\text{мол}}$, занимаемую ею в адсорбционно-насыщенном слое, и толщину поверхностного слоя δ . Поскольку Γ_∞ выражает число молей, адсорбированных в монослое при предельной адсорбции, то произведение $\Gamma_\infty N_A$ показывает число молекул, адсорбированных на поверхности в 1 см^2 . Тогда площадь молекулы $S_{\text{мол}}$ можно вычислить по уравнению:

$$S_{\text{мол}} = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \quad (147)$$

где N_A – число Авогадро.

Чтобы вычислить толщину поверхностного слоя δ , определяют количество вещества, адсорбированного на 1 см^2 поверхности. С одной стороны, это количество можно выразить как произведение значения Γ_∞ на массу одного моля вещества M , с другой – как произведение объема слоя площадью 1 см^2 и высотой δ на плотность адсорбтива ρ .

Откуда получаем формулу для расчета толщины поверхностного слоя:

$$\sigma = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho} \quad (148)$$

Сопоставляя вычисленное значение толщины слоя с длиной молекулы, известной из ее строения, можно сделать заключение об ориентации молекул поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое. В большинстве случаев характерна вертикальная ориентация молекул на границе раздела фаз, и тогда толщина адсорбционного слоя δ совпадает с длиной адсорбированной молекулы.

Изотермы поверхностного натяжения поверхностно-активных веществ описываются известным уравнением Шишковского (формула 129).

Дифференцируя это уравнение и подставляя значение $d\sigma/dc$ в уравнение Гиббса, легко показать, что константы уравнения Шишковского связаны с константами уравнения Ленгмюра, формулы:

$$\Gamma_\infty = \frac{B\sigma_0}{RT} \quad (149)$$

$$\frac{1}{A} = k \quad (150)$$

Как видно, величина B характеризует размеры молекул в адсорбционном слое; величина $1/A$ характеризует поверхностную активность и называется *удельной капиллярной постоянной*.

Если по экспериментально найденной изотерме поверхностного натяжения найти значения констант уравнения Шишковского, то по формулам (149), (150) можно вычислить константы уравнения Ленгмюра, затем построить изотерму адсорбции, а также, как это описано выше, найти характеристики адсорбционного слоя S_{mol} и δ .

Ниже дано описание способа определения констант уравнения Шишковского.

При малых значениях c/A , то есть при малых концентрациях и небольшой поверхностной активности, величину $\ln (c/A + 1)$ уравнения Шишковского можно разложить в ряд. В этом случае, пренебрегая малыми величинами второго и высшего порядков, уравнение будет линейно меняться с изменением концентрации раствора. Такой участок действительно имеется на изотерме поверхностного натяжения при малых концентрациях (рисунок 38).

При больших значениях c/A , т.е. при достаточно высоких концентрациях и значительной поверхностной активности вещества, в уравнении Шишковского можно пренебречь единицей как слагаемым и тогда оно примет вид:

$$\sigma = \sigma_0 - \sigma_0 B \ln \frac{c}{A}, \quad (151)$$

Значение σ уменьшается с концентрацией логарифмически. При этом график, построенный в координатах $\sigma = f(\ln c)$, в области средних концентраций представляет собой прямую линию. Вид такого графика показан на рисунке 38.

Как видно из уравнения (151), тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $\operatorname{tg} \alpha$ равен минус $\sigma_0 B$, а отрезок ab , отсекаемый этой прямой на линии $\sigma = \sigma_0$, равен минус $\ln 1/A$. Последнее следует из того, что отрезок ab равен значению $\ln c - \ln A = 0$, или, иначе, $\ln c = - \ln 1/A$. В той части изотермы поверхностного натяжения, в которой величина σ пропорциональна $\ln c$, адсорбция достигает постоянного максимального значения Γ_∞ . Это легко показать, рассмотрев уравнение Гиббса (152), переписанное в несколько иной форме:

$$\int d\sigma = -RT \int \Gamma \frac{dc}{c}, \quad (152)$$

Если предположить, что адсорбция не зависит от концентрации раствора, то есть $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, то при интегрировании уравнение (127) принимает вид формулы:

$$\sigma = -\Gamma_{\text{макс}} RT \ln c + \text{const}, \quad (153)$$

Таким образом, получается на первый взгляд удивительный результат – начиная с некоторого значения концентрации поверхностное натяжение снижается, а адсорбция остается неизменной. Объясняется это тем, что при повышении концентрации меняются свойства слоя раствора, прилегающего к поверхности, что влечет за собой изменение свойств поверхностного слоя, в частности поверхностного натяжения.

Описанный способ определения характеристик поверхностного слоя выгодно отличается от способа проведения касательных, так как обеспечивает большую точность.

По изотерме поверхностного натяжения может быть построена изотерма состояния мономолекулярного слоя, т.е. зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу (или один моль) в мономолекулярном слое.

Давление двумерного газа Δ численно равно понижению поверхностного натяжения $\sigma_0 - \sigma$, происходящему при образовании адсорбционного слоя, так как это давление противодействует поверхностному натяжению. Величина Δ измеряется в тех же единицах (дин/см), что и поверхностное натяжение. Адсорбция Γ однозначно связана с площадью ω , приходящейся на один моль вещества в монослое, уравнением:

$$\Gamma = \frac{1}{\omega}, \quad (154)$$

где ω – площадь молекулы.

Поэтому, получив изотермы поверхностного натяжения и адсорбции, можно найти значение давления двухмерного газа $\Delta = \sigma_0 - \sigma$ и площади ω , что позволяет построить изотерму состояния мономолекулярного слоя.

Данный метод применяют для определения характеристик монослоев ПАВ, растворимых в воде, т.е. в том случае, когда невозможно измерить поверхностное давление с помощью весов Ленгмюра. Для исследования поверхностных монослоев нерастворимых веществ непосредственно измеряют поверхностное давление на весах Ленгмюра, поскольку точность измерения в этом случае на порядок выше, чем точность измерения поверхностного натяжения.

Экспериментальная часть

Готовят раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) – раствор уксусной кислоты $C = 4$ моль/л объемом 100 мл. Из исходного раствора отбирают аликвоту 50 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. При этом концентрация раствора уменьшается в два раза. Из этого раствора также отбирают аликвоту 50 мл, переносят в следующую мерную колбу и доводят дистиллированной водой до метки. Таким образом готовят 6 растворов, концентрация каждого последующего будет в 2 раза меньше предыдущего. Получаем ряд концентраций раствора ПАВ (4,0 моль/л; 2,0 моль/л; 1,0 моль/л; 0,5 моль/л; 0,25 моль/л; 0,125 моль/л). Все данные заносим в таблицу 9.

С помощью прибора сталагмометра измеряют поверхностное натяжение приготовленных растворов методом счета капель. Для этого необходимо набрать в сталагмометр раствор выше верхней метки путем всасывания с помощью резиновой груши. Затем, удалив грушу, дают жидкости свободно вытекать из сталагмометра. При достижении уровня раствора верхней метки на корпусе сталагмометра начинают счет капель жидкости и продолжают его до достижения нижней метки прибора. Первоначально на сталагмометре производят счет капель чистой дистиллированной воды. Затем производят счет капель приготовленных

растворов ПАВ, начиная с самого разбавленного раствора (счет капель с каждым раствором проводить не менее трех раз, взяв в дальнейшем для расчетов среднее значение). Такая последовательность обусловлена тем, что поверхностно-активные вещества обладают высокой адсорбционной способностью и небольшая их примесь может влиять на результаты измерений. По этой же причине измерения начинают с растворов низшей концентрации. После окончания работы тщательно промывают прибор, снова проверяют «водяное» число сталагмометра, то есть повторяют счет капель с чистой дистиллированной водой. Показания прибора по воде и в конце опыта должны совпадать. Погрешность отсчета не должна превышать 2 %.

Таблица 9 – Исходные и экспериментальные данные для расчета величины поверхностного натяжения

| № | С _{ПАВ} в растворе, моль/л | Число капель | | | | Величина поверхностного натяжения, мН*м |
|---|-------------------------------------|----------------|----------------|---------------|------------------|---|
| | | 1-ое измерение | 2-ое измерение | 3-е измерение | Среднее значение | |
| 1 | 0 | | | | | |
| 2 | 0,125 | | | | | |
| 3 | 0,25 | | | | | |
| 4 | 0,5 | | | | | |
| 5 | 1,0 | | | | | |
| 6 | 2,0 | | | | | |
| 7 | 4,0 | | | | | |

Расчет поверхностного натяжения раствора производят по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 * \rho * n_0 / (\rho_0 * n), \quad (155)$$

где σ – поверхностное натяжение исследуемого раствора, мН/м;

σ_0^* -поверхностное натяжение воды, равное 75,62 мН/м;

ρ – плотность исследуемого раствора, г/см³;

n_0 – число капель дистиллированной воды;

ρ – плотность воды;

n – число капель исследуемого раствора.

Так как плотность растворов близка к плотности воды, то расчет можно вести по упрощенной формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot n_0 / n, \quad (156)$$

Результаты вычислений занести в таблицу 9.

Построить график зависимости «поверхностное натяжение – концентрация ПАВ» (на миллиметровой бумаге).

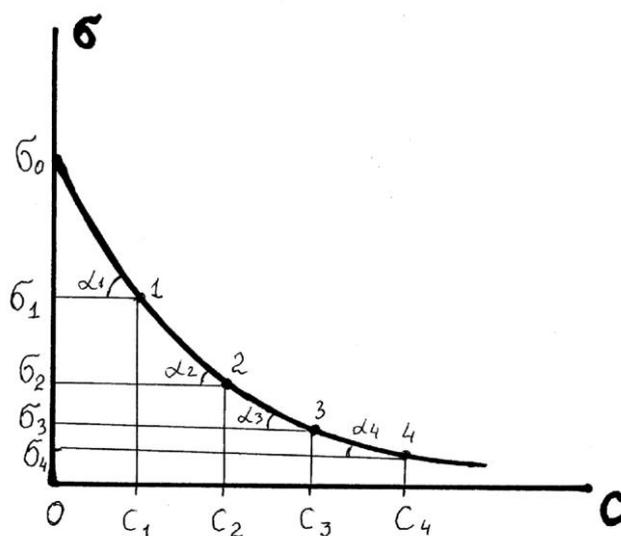


Рисунок 39 – Определение величины адсорбции по экспериментальной зависимости $\sigma = f(c)$

Для определения величины адсорбции на экспериментальной кривой, выражающей зависимость $\sigma = f(c)$, строят ряд прямоугольных треугольников (рисунок 39). Катетами этих треугольников служат разности величин

поверхностного натяжения при заданной разности концентраций. В этом случае расчет адсорбции по уравнению (127) можно заменить расчетом по уравнению:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = - (c/RT) * \operatorname{tg}\alpha, \quad (157)$$

где $\operatorname{tg}\alpha = (\Delta\sigma/\Delta C) = (\sigma_{i+1} - \sigma_i)/(C_{i+1} - C_i)$.

Например, для точки 1 величина адсорбции Γ равна

$$\Gamma = - [0,125 \text{ моль/л}/(8,31*298\text{К})]*[(\sigma_1 - \sigma_0)/(0,125 \text{ моль/л} - 0), \text{ моль/м}^2.$$

Величину адсорбции Γ рассчитывают по уравнению (157) для всех концентраций исследуемых растворов и полученные данные представляют в таблице 10.

Таблица 10 – Расчет адсорбции на границе раздела фаз «жидкость – газ» в растворе уксусной кислоты.

| № | $C_{\text{пав}}$, моль/л | Поверхностное натяжение, σ , мН*м | $\operatorname{tg}\alpha = (\sigma_{i+1} - \sigma_i)/(C_{i+1} - C_i)$ | Γ , моль/м ² |
|---|------------------------------|--|---|--------------------------------|
| 1 | 0,125 | | | |
| 2 | 0,25 | | | |
| 3 | 0,5 | | | |
| 4 | 1,0 | | | |
| 5 | 2,0 | | | |
| 6 | 4,0 | | | |

Вычисляют значения c/Γ и на миллиметровке строят график $c/\Gamma = f(c)$ в соответствии с выражением (146). По графику находят константы адсорбции Γ_{∞} и

k . При этом учитывать, что $\Gamma_{\infty} = c \cdot \operatorname{tg} \alpha$, где α - угол наклона прямой к оси абсцисс, а $1/\Gamma_{\infty}k$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Зная Γ_{∞} и $1/\Gamma_{\infty}k$, находят значение k . Полученные данные заносят в таблицу 11.

Таблица 11 – Расчет констант уравнения Гиббса

| $C_{\text{ПАВ}} c$, моль/л | Адсорбция Γ , моль/см ² | c_0/Γ | k | Γ_{∞} |
|-----------------------------|--|--------------|-----|-------------------|
| 0,125 | | | | |
| 0,25 | | | | |
| 0,5 | | | | |
| 1,0 | | | | |
| 2,0 | | | | |
| 4,0 | | | | |

Полученные данные из таблицы 11 используют для расчета параметров поверхностного слоя. Для этого используют выражения (147), (148) и вычисляют значения площади молекулы s_{mol} и толщины адсорбционного слоя δ .

Также график можно строить с использованием компьютерных программ, например Microsoft Office Excel, которая выдает расчетное уравнение прямой линии (уравнение регрессии), в котором приведена величина K .

Контрольные вопросы и задания:

1. Что называется адсорбцией. Дайте понятие адсорбента, адсорбтива.
2. Сущность адсорбции на границе жидкость – газ.
3. Понятие о ПАВ, строение молекул ПАВ и их ориентация в поверхностном слое.
4. Приведите вывод уравнения адсорбции Гиббса.
5. Приведите уравнение Шишковского и его связь с уравнением Гиббса.
6. В чем заключается правило Траубе.

2.5 Лабораторная работа 5 Адсорбция на границе «твердое тело – жидкость»

Теоретическая часть

Адсорбция неэлектролитов и слабых электролитов на границе раздела Т-Ж носит молекулярный характер и подчиняется уравнению Гиббса. Если растворенное вещество (адсорбтив) адсорбируется в большем количестве, чем растворитель, то адсорбция его положительная. При большей адсорбции растворителя адсорбция отрицательная. Поэтому изотерма адсорбции из растворов кажущаяся. Для органических веществ одного и того же гомологического ряда подчиняется правилу Траубе. На пористых адсорбентах наблюдается обращение правила Траубе; адсорбция падает с ростом длины цепи, так как с возрастанием размера молекул уменьшается доступная для адсорбции площадь адсорбента; крупные молекулы не могут попасть в узкие поры адсорбента.

При адсорбции на границе Т-Ж по правилу уравнивания полярностей, сформулированному Ребиндером, вещество адсорбируется на границе раздела фаз только в том случае, если в результате его присутствия в поверхностном слое разность полярностей фаз уравнивается. Другими словами, на поверхности неполярного адсорбента (например, активированного угля) в полярном растворителе (вода) будут адсорбироваться молекулы неполярных (или слабополярных) веществ (органические вещества, растворимые в воде). На поверхности же полярного адсорбента (например, силикагеля) в полярном растворителе (воде) молекулы неполярных молекул адсорбироваться не будут.

Для изменения адсорбции в одинаковые объемы растворов адсорбируемого вещества разной концентрации вносят точную навеску адсорбента. Затем определяют равновесную концентрацию после адсорбции. Количество

адсорбированного вещества вычисляют как разность начальной и равновесной концентраций в данном объеме раствора. В разбавленных растворах адсорбцию растворителя обычно не учитывают. По экспериментальным данным строят кривую – изотерму адсорбции, выражающую зависимость массы адсорбированного вещества от равновесной концентрации его в растворе. Массу адсорбированного вещества относят не к единице поверхности, а к единице массы адсорбента. Вид изотермы, получаемой при образовании мономолекулярного слоя на пористых адсорбентах, хорошо соответствует уравнению Лэнгмюра. Адсорбция на пористых адсорбентах из разбавленных растворов описывается эмпирическим уравнением, предложенным Бедкером и Фрейндлихом:

$$A = \frac{x}{m} = kc^n, \quad (158)$$

где x/m – масса адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента, моль/г;

c – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л;

k – константа, соответствующая массе адсорбированного вещества при равновесной концентрации, равной единице;

n – константа (от 0,1 до 0,5).

Чтобы найти k и n , уравнение (158) логарифмируют, получают выражение:

$$\text{Lg } A = \text{lg } \frac{x}{m} = \text{lg } k + n \text{lg } c, \quad (159)$$

Уравнение (159) показывает линейную зависимость $\text{lg } A$ от $\text{lg } c$, поэтому нанося значения $\text{lg } A$ по оси ординат, а $\text{lg } c$ – по оси абсцисс, получают прямую линию. Отрезок, отсекаемый прямой на ординате, дает значение $\text{lg } k$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс ($\text{tg } \alpha$) – n .

Уравнение (159) применимо для растворов адсорбтива средних концентраций.

Экспериментальная часть

Приготовить 200 мл 0,4 н раствор CH_3COOH . Для опыта взять 100 мл раствора, а из остального объема путем разбавления исходного раствора приготовить по 100 мл растворов следующих концентраций (моль/л; г-экв/л): 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 и 0,0125.

В шесть сухих пронумерованных колб с пробками отвесить по 1,5 г активированного угля на технических весах. В каждую колбу влить по 50 мл приготовленных растворов кислоты. Интенсивно взболтать и оставить стоять от 20 мин до 30 мин, чтобы установилось равновесие. Взбалтывать растворы каждые 3 минуты.

Пока происходит адсорбция уксусной кислоты на активированном угле, необходимо проверить концентрацию приготовленных растворов уксусной кислоты. Для этого используют титрование оставшихся объемов приготовленных растворов. Титрование производится 0,1 н. раствором NaOH с использованием индикатора фенолфталеина. Для титрования отбирают из приготовленных растворов кислот аликвоты, указанные в таблице 12. Титрование производят для каждого раствора кислоты 3 раза и для дальнейших расчетов используют среднее значение объема израсходованной щелочи.

После окончания процесса адсорбции необходимо определить остаточную концентрацию уксусной кислоты. При этом необходимо разделить раствор и активированный уголь. Для этого необходимо приготовить шесть сухих колб с воронками, в которые поместить сухие складчатые фильтры. Растворы отфильтровать, отбрасывая первые порции фильтрата (от 3 мл до 5 мл). Полученные фильтраты оттитровать. Титровать каждый раствор 0,1 н. раствором

NaOH три раза, используя одинаковые объемы кислоты. Результаты титрования занести в таблицу 12.

Таблица 12 - Экспериментальные данные

| Концентрация приготовленной кислоты, моль/л | До адсорбции | | | После адсорбции | | |
|---|----------------------------------|--|---------------------------------------|----------------------------------|--|---------------------------------------|
| | Объем кислоты для титрования, мл | Объем щелочи, пошедший на титрование (среднее из 3-х значений), мл | Реальная концентрация кислоты, моль/л | Объем кислоты для титрования, мл | Объем щелочи, пошедший на титрование (среднее из 3-х значений), мл | Реальная концентрация кислоты, моль/л |
| 0,4 | 10 | | | 10 | | |
| 0,2 | 10 | | | 10 | | |
| 0,1 | 10 | | | 10 | | |
| 0,05 | 15 | | | 15 | | |
| 0,025 | 15 | | | 15 | | |
| 0,0125 | 15 | | | 15 | | |

Оформление отчета:

Рассчитать концентрации уксусной кислоты в каждом опыте до и после адсорбции по формуле:

$$c_{\text{к-ты}} = c_{\text{щ}} * V_{\text{щ}} / V_{\text{к}}, \quad (160)$$

где $c_{\text{щ}}$ – концентрация щелочи, 0,1 моль/л;

$V_{\text{щ}}$ – объем щелочи, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{к}}$ – объем кислоты, взятой для титрования, мл.

Результаты расчета заносят в таблицу 13.

Таблица 13 – Данные для расчета коэффициентов уравнения Фрейндлиха

| Концентрация кислоты, с | | Адсорбция уксусной кислоты, А | | Константа k | | Константа n | |
|-------------------------|------|-------------------------------|------|-------------|---|-------------|---|
| моль/л | Lg с | ммоль/л | Lg А | Lg k | k | Lg n | n |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

Количество адсорбированной кислоты (моль/г) рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{c_1 - c_2}{m} V \cdot 1000, \quad (161)$$

где c_1 – исходная концентрация кислоты (до адсорбции), моль/л;

c_2 – равновесная концентрация кислоты (после адсорбции), моль/л;

V – объем раствора, взятый для адсорбции, 0,05л;

m – масса адсорбента, 1,5 г.

Вычислить lg А и lg с для каждого опыта и занести результаты расчета в таблицу 13.

Построить график, откладывая lg А на оси ординат, а lg с – на оси абсцисс. Графически должна получиться линейная зависимость.

Рассчитать по графику значения k и n уравнения Фрейндлиха, используя зависимость (159). Для расчета коэффициентов с использованием графика, желательно для его построения использовать различные компьютерные программы, в частности Microsoft Office Excel.

Контрольные вопросы и задания:

1. Сущность адсорбции на границе раздела «твердое тело - жидкость».
2. Уравнения адсорбции, используемые в процессе адсорбции типа Т-Ж.
3. Сущность молекулярной адсорбции на границе раздела фаз Т-Ж.
4. Сущность ионной адсорбции. Правило Фаянса-Панета.

5. Сущность ионообменной адсорбции. Лиотропные ряды (ряды Гофмейстера).

6. Практическое использование адсорбции типа Т-Ж.

2.6 Лабораторная работа 6 Кинетика набухания высокомолекулярных соединений

Теоретическая часть

Для высокомолекулярных веществ (ВМС) характерно *набухание* - явление, связанное с увеличением объема ВМС в результате впитывания в себя определенного объема растворителя. Обычно набухание ВМС предшествует его дальнейшему растворению, но во многих случаях растворение ВМС в растворителе не наблюдается, а процесс взаимодействия ВМС с растворителем заканчивается только его набуханием.

Степень набухания определяется по формуле:

$$Q = \frac{m_p \cdot 100\%}{m}, \quad (162)$$

где Q – степень набухания ВМС;

m_p – масса поглощенного растворителя;

m – первоначальная масса образца ВМС.

Как следует из выражения (162), степень набухания определяется количеством жидкости, поглощенной 1 г вещества, и, выраженная в процентах по отношению к первоначальному весу сухого вещества. Степень набухания достигает иногда значительных величин. Так, степень набухания желатина в воде составляет от 350 % до 400 %, вулканизированного каучука в хлороформе – 650 %, в

толуоле – 500 %, а в ацетоне всего – 3 %. Сырой каучук в толуоле набухает до 2800 %.

Интерес обычно представляет кинетика набухания. Степень набухания во времени сначала быстро возрастает, а затем в случае ограниченного набухания достигает определенного предела.

Скорость набухания подчиняется уравнению:

$$\frac{dQ}{dt} = K(Q_m - Q), \quad (163)$$

где Q – количество жидкости, поглощенной одним граммом набухающего вещества за время t ;

Q_m – максимальное количество поглощенной жидкости (предельное набухание);

K – константа скорости набухания.

Константа K , характеризующая способность вещества к набуханию, рассчитывается по уравнению:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{Q_m}{Q_m - Q}, \quad (164)$$

За процессом набухания можно наблюдать, либо периодически взвешивая набухающее вещество (весовой метод), либо время от времени измеряя объем жидкости, оставшейся после набухания (объемный метод). Понятно, что скорость набухания со временем не остается постоянной, уменьшаясь по мере набухания вещества.

Чтобы найти K , перепишем уравнение (164) в виде формулы:

$$\lg \frac{Q_m}{Q_m - Q} = -Kt, \quad (165)$$

Откладывая по оси абсцисс – t , а по оси ординат – $\ln \frac{Q_m}{Q_m - Q}$, получим прямую (рисунок 40), тангенс угла наклона которой, даст значение константы скорости набухания K .

Для получения более точного результата, расчет коэффициента набухания можно проводить с применением метода наименьших квадратов. Также график можно строить с использованием компьютерных программ, например Microsoft Office Excel, которая выдает уравнение прямой линии (уравнение регрессии), в котором приведена величина K .

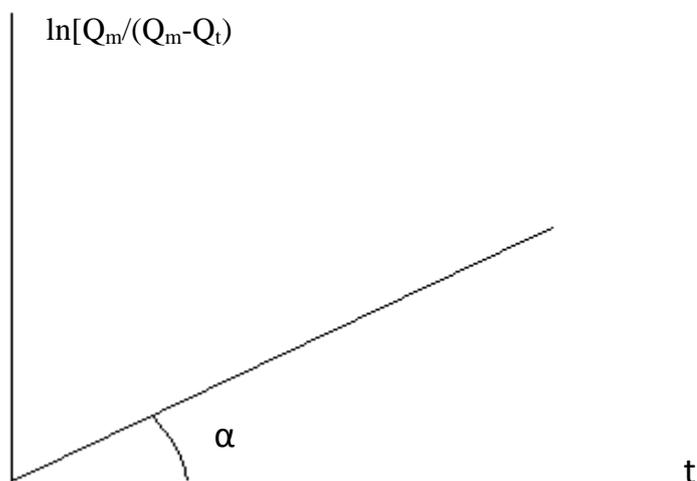


Рисунок 40 – Определение константы скорости набухания

Экспериментальная часть

Для наблюдения за кинетикой набухания удобнее всего применить объемный метод, используя для этого мерный цилиндр.

Перед началом опыта необходимо взять навеску каучука около 4 г (взвесить на технических весах). Кусочек каучука закрепить на проволоке с крючком для удобства опускания в растворитель и вынимания из него.

В мерный цилиндр набирают 30 мл растворителя (выдается преподавателем) и погружают в него кусочек каучука. Для уменьшения процесса испарения растворителя, мерный цилиндр накрывается стеклянной пластинкой. Через

заданное время (в соответствии с таблицей 14) выдерживания каучука в растворителе, его вынимают и измеряют объем оставшегося растворителя. Степень набухания рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{m_p \cdot 100\%}{m} = \frac{(V_0 - V_t) \cdot \gamma \cdot 100\%}{m}, \quad (166)$$

где V_0 – первоначальный объем растворителя, мл;

V_t – объем растворителя в мерном цилиндре через время t , мл;

γ - удельный вес растворителя, г/см³ (находится по справочнику);

m – масса исходного (сухого) образца ВМС.

Как видно из заданий по таблице 14, измерения проводят сначала через небольшие интервалы времени, увеличивая их по мере набухания. Связано это с тем, что поглощения образцом ВМС растворителя вначале протекает с большой скоростью, а затем процесс постепенно замедляется. Данные измерения заносят в таблицу 14.

Таблица 14 – Экспериментальные данные

| τ , мин | $V_0 - V_t$, мл | m_p , г | Q , % |
|--------------|------------------|-----------|---------|
| 1 | | | |
| 3 | | | |
| 5 | | | |
| 10 | | | |
| 20 | | | |
| 30 | | | |
| 45 | | | |
| 60 | | | |
| 90 | | | |

Обычно набухание прекращается от 45 до 60 мин, поэтому величину степени набухания, рассчитанную через 90 мин, можно считать предельным набуханием Q_m .

Для расчета константы скорости заполняют таблицу 15, то есть определяют величины $(Q_m - Q_t)$, $Q_m/(Q_m - Q_t)$, $\ln [Q_m/(Q_m - Q_t)]$ для каждого периода времени.

Далее, построив линейную зависимость $\ln [Q_m/(Q_m - Q_t)]$ от времени t , определяют константу скорости набухания. График желательно строить с использованием компьютерных программ, например Microsoft Office Excel.

В заключение производится расчет скорости набухания с использованием уравнения (163) (данные заносятся в таблицу 15) и строится график зависимости скорости набухания от времени t .

Таблица 15 – Определение константы скорости набухания каучука

| τ , мин | $Q, \%$ | $Q_m - Q_t$ | $\frac{Q_m}{Q_m - Q_t}$ | $\lg \frac{Q_m}{Q_m - Q_t}$ | $\frac{dQ}{dt}$ |
|--------------|---------|-------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 1 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| 5 | | | | | |
| 10 | | | | | |
| 20 | | | | | |
| 30 | | | | | |
| 45 | | | | | |
| 60 | | | | | |
| 90 | | | | | |

Контрольные вопросы и задания:

1. Что называется набуханием ВМС, как экспериментально определяется степень набухания?
2. В чем заключается механизм набухания, чем процесс набухания ВМС отличается от растворения.
3. Какими методами экспериментально определяется степень набухания.
4. По какой формуле определяется скорость набухания ВМС в растворителе, что такое константа скорости растворения и единица ее измерения.

3 Задания для самостоятельного решения

Вариант 1

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 $0,388 \text{ Дж/м}^2$ и $0,527 \text{ Дж/м}^2$.

2. Определите величину адсорбции кислоты $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ на поверхности водного раствора при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, если массовая доля кислоты в растворе $0,008 \%$. Поверхностное натяжение чистой воды и раствора при этой температуре равны соответственно $64,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ и $57,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

3. Рассчитайте число образующихся частиц и их суммарную площадь поверхности при дроблении образца серы с массой $3,3 \text{ г}$ и плотностью $2,8 \text{ г/см}^3$, считая, что частицы после измельчения имеют форму:

а) куба с длиной ребра $0,75 \cdot 10^{-5} \text{ см}$;

б) сферы с диаметром $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

4. Рассчитайте коэффициент диффузии D и средний квадратичный сдвиг Δx частицы гидрозоля за время 12 секунд , если радиус частиц 61 нм , температура опыта 299 К , вязкость среды $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$

5. При пропускании избытка сероводорода в подкисленный соляной кислотой раствор соли мышьяка(III) получился золь сульфида мышьяка. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда его частиц.

6. В три колбы было налито по 100 см^3 золя гидроксида железа(III). Чтобы вызвать коагуляцию золя в первую колбу потребовалось добавить $10,5 \text{ см}^3$ 1 Н раствора хлорида калия, во вторую – $62,5 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ Н}$ раствора сульфата натрия, в третью – 37 см^3 $0,001 \text{ Н}$ раствора фосфата натрия. Вычислить порог коагуляции каждого электролита и определить знак заряда частиц золя.

7. Определите молекулярную массу синтетического каучука, если известно, что характеристическая вязкость $[\eta]$ его раствора в хлороформе 0,0215, константы уравнения Марка-Хаувинка: $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,56$.

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

9. Рассчитайте электрокинетический потенциал гидрозоль Fe_2O_3 по данным электрофореза: частицы за 50 мин сместились на 15 мм к катоду, разность потенциалов 100 В, расстояние между электродами 40 см. Диэлектрическая проницаемость среды 80, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

10. Определите удельную поверхность суспензии каолина (плотность $\rho = 2,5 \cdot 10^3$ кг/м³), если ее частицы считать шарообразными и средний диаметр частиц составляет $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Суспензия моодисперсна.

Вариант 2

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 $0,0414$ Дж/м² и $0,0727$ Дж/м².

2. 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: $\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5 \cdot C)$.

3. Золь ртути состоит из частиц шарообразной формы диаметром $6 \cdot 10^{-6}$ см. Чему равна поверхность частиц, образующихся из $0,5$ см³ ртути?

4. Рассчитать средний квадратичный сдвиг при броуновском движении частиц дыма хлорида аммония с радиусом 10^{-6} м при 273 К за время 5 с (вязкость воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Па·с).

5. При пропускании избытка сероводорода в подкисленный соляной кислотой раствор соли мышьяка(III) получился золь трехсернистого мышьяка. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда его частиц.

6. Пороги коагуляции золя гидроксида железа(III) для электролитов KI и $K_2Cr_2O_7$ соответственно равны 10,0 ммоль/л и 0,195 ммоль/л золя. Во сколько раз коагулирующая способность бихромата калия больше, чем у иодида калия?

7. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности Al_2O_3 по данным электроосмоса: сила тока $3 \cdot 10^{-3}$ А, объёмная скорость переноса раствора хлорида калия 0,035 мл/с, удельная электропроводность раствора $1,4 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80.

8. Определите коэффициент диффузии частиц высокодисперсной фракции суспензии глины при радиусе порядка 10^{-7} м, если вязкость среды $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с, температура 313 К.

9. Определите молекулярную массу синтетического каучука, если известно, что характеристическая вязкость его раствора в хлороформе $[\eta] = 0,0215$ м³/кг, константы уравнения Марка-Хаувинка: $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,56$.

10. Рассчитайте скорость и время оседания частиц пигмента кубового желтого в воде в центробежном поле при частоте вращения центрифуги $n = 1800$ об/мин. Высота оседания $h = 0,05$ м, плотность пигмента $\rho = 1,3 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3}$ Па·с

Вариант 3

1. 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.

2. Вычислите постоянную В уравнения Шишковского и величину предельной адсорбции на границе раздела фаз раствора масляной кислоты – воздух

при 17 °С, если площадь, занимаемая одной молекулой кислоты на поверхности раздела равна $20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

3. Допуская, что в коллоидном растворе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $4 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ и плотностью $10,5 \text{ г/см}^3$, рассчитайте:

а) сколько коллоидных частиц может получиться из 0,1 г серебра;

б) чему равна общая поверхность всех серебряных частиц?

4. Рассчитать средний квадратичный сдвиг при броуновском движении частиц дыма хлорида аммония с радиусом 10^{-6} м при 273 К за время 5 с (вязкость воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$).

5. При пропускании избытка сероводорода в подкисленный соляной кислотой раствор соли мышьяка(III) получился золь трехсернистого мышьяка. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда его частиц.

6. Какое количество электролита $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нужно добавить к $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ золя оксида алюминия, чтобы вызвать его коагуляцию? Концентрация электролита $0,01 \text{ кмоль/м}^3$, порог коагуляции $0,63 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$.

7. Рассчитайте электрофоретическую скорость передвижения частиц золя оксида меди(II) по следующим данным: ζ -потенциал частиц +36 мВ, расстояние между электродами 0,4 м, внешняя разность потенциала 110 В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80.

8. Какова молекулярная масса натурального каучука, если при его растворении в бензоле величина характеристической вязкости $[\eta]$ оказалась равной $0,126 \text{ м}^3/\text{кг}$, константы уравнения Марка-Хаувинка: $K = 5 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,67$?

9. К какому электроду будет перемещаться при электрофорезе β -лактоглобулин в буферном растворе, содержащем равные количества гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов, если при $\text{pH} = 5,2$ белок остается на старте при электрофорезе?

10. Рассчитайте, за какое время сферические частицы Al_2O_3 , распределенные в среде с вязкостью $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с, оседают на высоту 1 см, если удельная поверхность частиц составляет:

- а) 104 м^{-1} ;
- б) 105 м^{-1} ;
- в) 106 м^{-1} .

Плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды равны соответственно 4 г/см^3 и 1 г/см^3 .

Вариант 4

1. Теплота смачивания угля водой равна $24,685 \text{ кДж/кг}$, а бензолом $66,946 \text{ кДж/кг}$. Является ли данная поверхность гидрофильной?

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

3. Золь ртути состоит из шариков диаметром $6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Чему равны:

- а) суммарная поверхность частиц;
- б) общее число частиц в растворе при добавлении 1 г ртути? Плотность ртути $13,546 \text{ г/см}^3$.

4. Определить коэффициент диффузии мицелл мыла в воде при 313 К . Средний радиус мицелл $125 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Вязкость среды $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Па·с}$, постоянная Больцмана $K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

5. Золь ферроцианата меди был получен при действии на соль меди(II) избытка железистосинеродистого калия. Напишите формулу мицеллы золя.

6. Определите знак заряда золя, если концентрации коагуляции электролитов (моль/л) для данного золя оказались равными: $c(KNO_3) = 50$, $c(MgCl_2) = 0,717$, $c(AlCl_3) = 0,093$, $c(NaCl) = 5,1$, $c(MgSO_4) = 0,810$, $c(Al(NO_3)_3) = 0,095$.

7. Скорость оседания частиц монодисперсной суспензии равна 0,109 см/сек. Определите радиус частиц, приняв вязкость воды равной 0,01 П, а плотность вещества частиц 6 г/см³.

8. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя оксида меди(II) по данным электрофореза: приложенная разность потенциалов 130 В, расстояние между электродами 35 см, смещение границы золя к катоду составило 32 мм за 50 мин. При температуре опыта, равной 286 К, вязкость дисперсионной (водной) среды $1,20 \cdot 10^{-3}$ Па·с и относительная диэлектрическая проницаемость 82,7.

9. Определите молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрического анализа: характеристическая вязкость $[\eta] = 0,15$ м³/кг, константы уравнения Марка-Хаувинка: $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,74$.

10. Для гидрозоля Al₂O₃ рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшается в 2,7 раза. Форма частиц сферическая, удельная поверхность дисперсной фазы гидрозоля:

а) 109 м^{-1} ;

б) $0,5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$;

в) 108 м^{-1} .

Плотность Al₂O₃ 4 г/см³, плотность дисперсионной среды 1 г/см³, температура 293 К.

Вариант 5

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

2. 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: $\sigma = \sigma_0 - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6 \cdot C)$.

3. Вычислить суммарную поверхность 1 г золота, раздробленного на правильные кубики с длиной ребра 10^{-5} см. Плотность пластины $21,4 \text{ г/см}^3$.

4. Рассчитать скорость оседания частиц глины в воде при следующих условиях: радиус частиц $r = 0,2 \text{ м}$; плотность дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

5. Золь оксида олова(IV) образовался в результате действия небольшого количества соляной кислоты на станнат калия. Напишите формулу мицеллы золя.

6. Определите знак заряда частиц золя иодида серебра и вычислите коагулирующую способность каждого из электролитов, если пороги коагуляции оказались равными (моль/л): $c(\text{KCl}) = 256,0$, $c(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 6,0$, $c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,067$, $c(\text{KNO}_3) = 260,0$.

7. Рассчитайте скорость электроосмоса раствора хлорида калия через корундовую диафрагму с нанесённым слоем оксида меди, если известно, что электрокинетический потенциал равен 37 мВ , вязкость раствора $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, диэлектрическая проницаемость 80 , электропроводность раствора $2 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$, сила тока $4 \cdot 10^{-2} \text{ А}$.

8. Определите молекулярную массу поливинилацетата в хлороформе, используя следующие данные: характеристическая вязкость $[\eta] = 0,34 \text{ м}^3/\text{кг}$, константы уравнения Марка-Хаувинка: $K = 6,5 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,71$.

9. Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля SiO_2 уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц:

а) $0,2 \text{ нм}^{-1}$;

б) $0,1 \text{ нм}^{-1}$;

в) $0,01 \text{ нм}^{-1}$.

Плотность SiO_2 $2,7 \text{ г/см}^3$, плотность воды 1 г/см^3 , температура 298 К .

10. Вычислите устойчивость пены, если ее первоначальный объем $0,13 \text{ л}$ и скорость расслоения фаз $1,2 \text{ мл/с}$.

Вариант 6

1. 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.

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

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

4. Определить коэффициент диффузии мицелл мыла в воде при 313 К. Средний радиус мицелл $125 \cdot 10^{-10}$ м. Вязкость среды $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с, постоянная Больцмана $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

5. К 100 см³ 0,03 % раствора хлорида натрия добавлено 250 см³ 0,001 Н раствора нитрата серебра. Для изучения коагуляции к полученному золю хлорида серебра добавлены следующие электролиты: KBr, Ba(NO₃)₂, K₂CrO₄, MgSO₄, AlCl₃. Какой из добавленных электролитов имеет наименьший порог коагуляции и наименьшую коагулирующую способность?

6. Золь Mg₃(PO₄)₂ получен при добавлении к 0,015 л 0,002 Н раствора Na₃PO₄ 0,005 л 0,004 Н раствора MgCl₂. Укажите формулу мицеллы золя.

7. Золь гидроксида цинка получен путем сливания растворов ZnCl₂ и NaOH. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

| Электролит | Na ₂ SO ₄ | Mg(NO ₃) ₂ | Na ₃ PO 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.

8. Рассчитайте скорость электроосмоса раствора хлорида натрия через корундовую диафрагму, если известно, что её электрокинетический потенциал равен 35 мВ, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, диэлектрическая проницаемость среды 80, электропроводность раствора $2 \cdot 10^{-2}$ См/м, сила тока $2 \cdot 10^{-2}$ А.

9. Определите молекулярную массу нитроцеллюлозы, если характеристическая вязкость ее раствора в ацетоне $[\eta] = 0,204$ м³/кг, константы уравнения Марка-Хаувинка: $K = 0,89 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,9$.

10. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте $h = 8,56$ см концентрация частиц изменяется в 9 раз. Плотность золота $\rho = 19,3$ г/см³, плотность воды $\rho_0 = 1,0$ г/см³.

Вариант 7

1. 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 $0,0666$ Дж/м² и $0,1096$ Дж/м². Объясните различие в коэффициентах растекания.

2. Вычислите постоянную В 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.

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

4. Рассчитайте средний сдвиг сферических частиц Al_2O_3 в воде и скорость их седиментации при следующих условиях: температура $T = 293$ К; вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность дисперсной фазы $\rho = 3,9 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3$ кг/м³. Сравните седиментационную устойчивость дисперсных систем с размерами частиц 10^{-6} см и 10^{-9} см.

5. Зо́ль $Zn(OH)_2$ получен при взаимодействии растворов KOH и $ZnCl_2$. Составьте формулу мицеллы зо́ля, если противоионы движутся в электрическом поле к катоду.

6. К 5 см^3 зо́ля гидроксида железа(III) для начала явной коагуляции необходимо добавить один из следующих растворов: 4 см^3 3 Н раствора хлорида калия, $0,5 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ Н}$ раствора сульфата калия, $3,9 \text{ см}^3$ $0,0005 \text{ Н}$ раствора железистосинеродистого калия. Вычислите порог коагуляции для этих электролитов. Во сколько раз коагулирующая способность железистосинеродистого калия выше, чем у хлорида калия и сульфата калия?

7. Зо́ль золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции: $2HAuO_2 + C_{76}H_{52}O_{46} = 2Au \downarrow + C_{76}H_{52}O_{49} + H_2O$ 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 $0,001 \text{ М}$ растворов электролитов, вызвавших коагуляцию $10,0 \text{ мл}$ зо́ля.

8. Рассчитайте молекулярную массу поливинилацетата в бензоле, если характеристическая вязкость $[\eta] = 0,225 \text{ м}^3/\text{кг}$, константы уравнения Марка-Хаувинка: $K = 5,7 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,70$.

9. На коагуляцию 20 мл раствора ВМС пошло 2 мл $0,2 \text{ Н}$ раствора хлорида кальция. Определите порог коагуляции (высаливания) ВМС.

10. Пробирка высотой $0,1 \text{ м}$ заполнена высокодисперсной суспензией кварца (плотность 2650 кг/м^3) в воде (плотность 1000 кг/м^3 , вязкость $0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$). Время полного оседания частиц равно 2 ч . Каков минимальный размер частиц, принимая, что они имеют сферическую форму?

Вариант 8

1. Рассчитайте коэффициент растекания олеиновой кислоты по поверхности воды при 20 °С. Поверхностное натяжение воды, кислоты и межфазное натяжение соответственно равны: 0,0728 Дж/м², 0,0323 Дж/м² и 0,0160 Дж/м². Будет ли кислота растекаться по поверхности воды?

2. 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.

3. Определите удельную поверхность гидрозоля сульфида мышьяка As₂S₃, 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. Используя уравнение диффузионно-седиментационного равновесия, вычислите высоту над поверхностью Земли, на которой число частиц в 1 м³ аэрозоля угольного дыма будет уменьшаться в 2 раза, если радиус сферических частиц $1 \cdot 10^{-8}$ м; плотность частиц $\rho = 1,2 \cdot 10^3$ кг/м³. Плотностью воздуха можно пренебречь.

5. Зо́ль Ag₂S получен при добавлении к 0,015 л 0,003 Н раствора Na₂S 0,035 л 0,0005 Н раствора AgNO₃. Напишите формулу мицеллы золя.

6. Какое количество электролита 0,01 М K₂Cr₂O₇ нужно добавить к 1 л золя гидроксида алюминия, чтобы вызвать коагуляцию, если порог коагуляции равен 0,63 ммоль/л?

7. Зо́ль гидроксида кадмия получен путем сливания растворов CdCl₂ и NaOH. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции электролитов следующие:

| Электролит | Na ₂ SO ₄ | Mg(NO ₃) ₂ | Na ₃ PO 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.

8. 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 $\epsilon = 34$, вязкость среды $\eta = 6,12 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м².

9. Характеристическая вязкость $[\eta]$ поливинилового спирта в водном растворе равна 0,53. Рассчитайте среднюю молярную массу поливинилового спирта с помощью констант уравнения Марка–Хаувинка–Куна: $K = 5,9 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,67$.

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

Вариант 9

1. Определите поверхностное натяжение водного раствора сахарозы, если после взбалтывания его с бензолом межфазное натяжение составляет 0,0439 Дж/м². Поверхностное натяжение бензола на границе с воздухом равно 0,0288 Дж/м².

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

3. 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.

4. Во сколько раз различаются значения среднего сдвига для частиц с радиусом $r_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ м и $r_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ м?

5. Золь сернокислого бария получен смешением равных объемов растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 . Напишите формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к аноду?

6. Золь хлорида серебра получен смешиванием равных объемов 0,0095 Н раствора хлорида калия и 0,012 Н раствора нитрата серебра. Какой из электролитов, MgSO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ будет иметь наибольший порог коагуляции для данного золя?

7. Определите к какому электроду при электрофорезе будут двигаться макроионы β -лактоглобулина в среде буферного раствора с $\text{pH} = 8,6$, если изоэлектрическая точка белка 5,2?

8. Вычислите молекулярную массу нитроцеллюлозы по данным вискозиметрического метода: характеристическая вязкость раствора нитроцеллюлозы в ацетоне $[\eta] = 0,204$; константы: $K = 8,9 \cdot 10^{-6}$; $\alpha = 0,9$.

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

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

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

Вариант 10

1. Будет ли растекаться йодбензол по поверхности воды при $16,8$ °С, если поверхностное натяжение воды, йодбензола и межфазное натяжение соответственно равны: $0,0733$ Дж/м², $0,0403$ Дж/м², $0,0457$ Дж/м²?

2. 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 $B = 14,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

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

4. Вычислите концентрацию частиц дыма на высоте 1 м, если на исходном уровне их концентрация была $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$. Средний радиус частиц $r = 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, плотность $\rho = 1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $T = 290 \text{ К}$. Плотностью воздуха можно пренебречь.

5. Для получения золя AgCl смешали $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ 0,02 Н раствора KCl и $100 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ 0,05 Н раствора AgNO_3 . Напишите формулу мицеллы этого золя и укажите направление движения частиц при электрофорезе.

6. Рассчитайте время половинной коагуляции аэрозоля с дисперсностью $0,25 \text{ нм}^{-1}$ и концентрацией $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, если константа быстрой коагуляции равна $3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$. Плотность частиц аэрозоля примите равной $2,2 \text{ г/см}^3$.

7. Гранула берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в электрическом поле перемещается к аноду. Какое вещество служит стабилизатором? Напишите формулу мицеллы.

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

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

10. Вычислите и сравните скорости оседания в воздухе частиц аэрозоля хлорида аммония радиусом 10^{-6} м , 10^{-7} м и 10^{-8} м . Плотность дисперсной фазы

1,5 г/см³, плотностью воздуха можно пренебречь, вязкость дисперсионной среды 1,8·10⁻⁵ Па·с, температура 293 К.

Примеры решения задач

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 0,388 Дж/м² и 0,527 Дж/м².

Дано:

$$\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6 - \text{возд}} = 0,388 \text{ Дж/м}^2$$

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O} - \text{возд}} = 0,527 \text{ Дж/м}^2$$

Найти: $\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}}$

Решение:

Согласно правилу Антонова поверхностное натяжение на границе «жидкость-жидкость» равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с воздухом в условиях взаимного насыщения:

$$\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O} - \text{возд}} - \sigma_{\text{C}_6\text{H}_6 - \text{возд}}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}} &= 0,527 \text{ Дж/м}^2 - 0,388 \text{ Дж/м}^2 = \\ &= 0,139 \text{ Дж/м}^2 \end{aligned}$$

Ответ:

поверхностное натяжение на границе раздела бензол - вода после взбалтывания бензола с водой и разделения фаз $\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}} = 0,139 \text{ Дж/м}^2$

2. Определите величину адсорбции кислоты C₈H₁₇COOH на поверхности водного раствора при 20 °С, если массовая доля кислоты в растворе 0,008 %. Поверхностное натяжение чистой воды и раствора при этой температуре равны соответственно 64,22·10⁻³ Дж/м² и 57,0·10⁻³ Дж/м².

Дано:

$$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\omega = 0,008\%$$

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 64,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

$$\sigma_{\text{р-ра}} = 57,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

Найти: Γ

Решение:

Уравнение Гиббса для адсорбции на границе «жидкость-газ»:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$$

Определим концентрацию кислоты в растворе.

Так как $\omega = 0,008 \%$, то в 100 г раствора содержится 0,008 г кислоты $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$:

$$C = \frac{m}{MV}; C = \frac{0,008 \text{ г}}{158 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,00005 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{0,00005 \text{ моль/л}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 293 \text{ К}} \frac{0,057 \text{ Дж/м}^2 - 0,06422 \text{ Дж/м}^2}{0,00005 \frac{\text{моль}}{\text{л}} - 0 \text{ моль/л}} = \\ &= 0,000003 \text{ моль/м}^2 = 3 \text{ мкмоль/м}^2 \end{aligned}$$

Ответ:

величина адсорбции кислоты $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ на поверхности водного раствора при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ равна 3 мкмоль/м^2

3. Рассчитайте число образующихся частиц и их суммарную площадь поверхности при дроблении образца вещества сера с массой 3,3 г и плотностью $2,8 \text{ г/см}^3$, считая, что частицы после измельчения имеют форму:

а) куба с длиной ребра $0,75 \cdot 10^{-5} \text{ см}$;

б) сферы с диаметром $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

Дано:

$$m = 3,3 \text{ г}$$

$$l = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ см}$$

$$d = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$$

$$r = 2,8 \text{ г/см}^3$$

Найти: n , $S_{\text{сумм}}$

Решение:

а) Для кубических частиц:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}; S_{\text{уд}} = \frac{6}{0,0000075 \text{ см}} = 800000 \text{ см}^{-1}$$

$$V = \frac{m}{r}; V = \frac{3,3 \text{ г}}{2,8 \text{ г/см}^3} = 1,179 \text{ см}^3$$

$$S_{\text{сумм}} = S_{\text{уд}} \cdot V; S_{\text{сумм}} = 8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot 1,179 \text{ см}^3 = 9,432 \cdot 10^5 \text{ см}^2 = 94,32 \text{ м}^2$$

$$n = \frac{V}{V_0}; V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3; V_0 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (1,25 \cdot 10^{-6})^3 = 8,177 \cdot 10^{-18}$$

$$n = \frac{1,179}{8,177} \cdot 10^{-18} = 0,144 \cdot 10^{18} \text{ штук}$$

б) Для сферических частиц:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}; S_{\text{уд}} = \frac{3}{1,25 \cdot 10^{-6}} = 2,4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$$

$$S_{\text{сумм}} = 2,4 \cdot 10^6 \cdot 1,179 = 2,83 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 283 \text{ м}^2$$

Ответ:

Число образующихся частиц $0,144 \cdot 10^{18}$; суммарная площадь кубических частиц $94,32 \text{ м}^2$; суммарная площадь сферических частиц 283 м^2

4. Рассчитайте коэффициент диффузии D и средний квадратичный сдвиг Δx частицы гидрозольа за время 12 секунд, если радиус частиц 61 нм, температура опыта 299 К, вязкость среды $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Дано:

$$t = 12 \text{ с}$$

$$r = 61 \text{ нм} (61 \cdot 10^{-6} \text{ м})$$

$$T = 299 \text{ К}$$

$$\eta = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Решение:

Согласно уравнению Эйнштейна-Смолуховского средний квадратичный сдвиг:

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}$$

Найти: D , Δx

D – коэффициент диффузии, который рассчитывается по формуле:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}; D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 299 \text{ К}}{6 \cdot 3,14 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с} \cdot 61 \cdot 10^{-6} \text{ м}} = 0,299 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\Delta x = \sqrt{2 \cdot 0,299 \cdot 10^{-14} \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \cdot 12 \text{ с}} = 2,68 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

Ответ:

коэффициент диффузии $D = 0,299 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ и средний квадратичный сдвиг $\Delta x = 2,68 \cdot 10^{-7} \text{ м}$

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

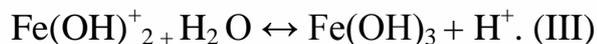
Дано:

Раствор FeCl_3

Решение:

Гидролиз иона Fe^{3+} протекает по ступеням:

Найти: формулу мицеллы,
заряд коллоидной частицы



Гидроксид железа Fe(OH)_3 не выпадает в осадок, так как степень гидролиза FeCl_3 по третьей ступени мала. Зарядообразующими ионами в процессе образования золя могут быть Fe^{3+} , FeOH^{2+} и Fe(OH)_2^+ , а противоионами – Cl^- .

Стадии образования мицеллы:

1) Образование агрегата за счет слипания частиц Fe(OH)_3

$m[\text{Fe(OH)}_3]$ - агрегат

2) Образование ядра в результате ионной адсорбции

$m[\text{Fe(OH)}_3]n\text{FeO}^+$ - ядро

$n\text{FeO}^+$ - потенциалопределяющие ионы

3) Образование коллоидной частицы – гранулы

$\{m[\text{Fe(OH)}_3]n\text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}^-\}^{x+}$ - гранула

$(n-x)\text{Cl}^-$ - противоионы адсорбционного слоя

4) Образование электронейтральной мицеллы

$\{m[\text{Fe(OH)}_3]n\text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} x \text{Cl}^-$ - мицелла

$x \text{Cl}^-$ - противоионы диффузионного слоя

Ответ:

Формула мицеллы:

$\{m[\text{Fe(OH)}_3]n\text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} x \text{Cl}^-$

Коллоидная частица имеет положительный заряд

б. 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 ₂ Cr ₂ O ₇ | K ₃ [Fe(CN) ₆] |
|------------|------------------|---|---------------------------------------|
| C, моль/л | 3,0 | 0,5 | 0,05 |
| γ, моль/л | 3,0 | 0,05 | 0,004 |

Дано:

$$W = 10 \text{ мл}$$

$$C_1 = 3,0 \text{ моль/л}$$

$$\gamma_1 = 3,0 \text{ моль/л}$$

$$C_2 = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$\gamma_2 = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$C_3 = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$\gamma_3 = 0,004 \text{ моль/л}$$

Найти: $V_{1\text{электролита}}$,

$V_{2\text{электролита}}$,

$V_{3\text{электролита}}$

Решение:

Каждый электролит по отношению к данному золю обладает порогом коагуляции.

Порог коагуляции $C_{\text{пор}}$ - минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

$$C_{\text{пор}} = \frac{V \cdot C}{W}, \text{ отсюда следует, что } V = \frac{C_{\text{пор}} \cdot W}{C}$$

$$1) \text{ Электролит KNO}_3: V_1 = \frac{3 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 10 \text{ мл}}{3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}} = 10 \text{ мл}$$

$$2) \text{ Электролит K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: V_2 = \frac{0,05 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 10 \text{ мл}}{0,5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}} = 1 \text{ мл}$$

$$3) \text{ Электролит K}_3\text{[Fe(CN)}_6\text{]: } V_3 = \frac{0,004 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 10 \text{ мл}}{0,05 \frac{\text{моль}}{\text{л}}} = 0,8 \text{ мл}$$

Ответ:

Для коагуляции 10 мл гидрозоль CdS требуется 10 мл раствора KNO₃, 1 мл раствора K₂Cr₂O₇, 0,8 мл раствора K₃[Fe(CN)₆] указанных концентраций

7. Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя сульфида кадмия CdS, полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор хлорида кадмия CdCl₂.

Дано:

Раствор CdCl₂

сероводород

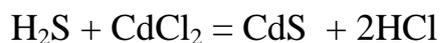
Найти: формулу

мицеллы, знак заряда

коллоидной частицы

Решение:

Взаимодействие протекает по реакции:



Так как сероводород пропускают через разбавленный раствор хлорида кадмия CdCl₂, то H₂S – в избытке.

Стадии образования мицеллы:

1) Образование агрегата за счет слипания частиц CdS
m CdS - агрегат

2) Образование ядра в результате ионной адсорбции
m[CdS]nS²⁻ - ядро

nS²⁻ - потенциалопределяющие ионы

3) Образование коллоидной частицы – гранулы
{m[CdS] nS²⁻ 2(n-x)H⁺}^{2x-} - гранула

2(n-x) H⁺ - противоионы адсорбционного слоя

4) Образование электронейтральной мицеллы
{m[CdS] nS²⁻ 2(n-x)H⁺}^{2x-} 2x H⁺ - мицелла

2x H⁺ - противоионы диффузионного слоя

Ответ:

Формула мицеллы: {m[CdS] nS²⁻ 2(n-x)H⁺}^{2x-} 2x H⁺

Коллоидная частица имеет отрицательный заряд

8. К какому электроду будет перемещаться при электрофорезе фосфоорилаза в буферном растворе, содержащем равные концентрации гидрофосфат и дигидрофосфат ионов, если при рН = 5,8 белок остается на старте?

Дано:

Решение:

рН = 5,8

Раствор будет иметь рН = 6,8 - 6,9 – это выше

Найти: к какому электроду будет перемещаться при электрофорезе фосфоорилаза

изоэлектрической точки белка. Следовательно, при рН = 6,8 в белке будут преобладать отрицательные заряды карбоксильных групп над положительными (свободных аминогрупп) и белок будет двигаться к аноду (положительному полюсу)

Ответ:

Фосфоорилаза при электрофорезе будет перемещаться к аноду.

9. По данным вискозиметрических определений характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ВМС и значениям констант K и α уравнения Марка-Хаувинка рассчитать молекулярную массу полимера.

| полимер | растворитель | $[\eta]$ | $K \cdot 10^{-4}$ | α |
|------------|--------------|----------|-------------------|----------|
| полиэтилен | декалин | 1,71 | 10,5 | 0,63 |

Дано:

Решение:

$[\eta] = 1,71$

Согласно уравнению Марка – Хаувинка

$K = 10,5 \cdot 10^{-4}$

(приложение В):

$\alpha = 0,63$

$$M = \sqrt{\frac{[\eta]}{K}}$$

Найти: М

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}; \text{отсюда:}$$

Это уравнение удобнее решать с помощью логарифмирования:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}; \lg M = \frac{\lg 1,71 - \lg 10,5 \cdot 10^{-4}}{0,63} = 5,127$$

$$M \approx 133967,669 \text{ г/моль}$$

Ответ: молекулярная масса полимера составляет 133967,669 г/моль

10. Вычислить порог высаливания соли KCl, если масса соли составляет 3,8 г, а объем раствора ВМС равен 9,4 мл.

Дано:

$$m(\text{KCl}) = 3,8 \text{ г}$$

$$V(\text{ВМС}) = 9,4 \text{ мл}$$

Найти: С

Решение:

Высаливание – обратимое разрушение лиофильной системы, выделение в осадок растворенного вещества, вызываемое добавкой к раствору больших количеств нейтральных солей.

Концентрацию электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называют *порогом высаливания* ВМС.

$$C = 1000 \cdot \frac{m(\text{соли})}{M(\text{соли}) \cdot V(\text{раствора})}$$

Найдем молекулярную массу соли KCl, складывая атомные массы элементов, входящих в ее состав:

$$M(\text{соли}) = 39 \text{ г/моль} + 35,5 \text{ г/моль} = 74,5 \text{ г/моль}$$

$$C = 1000 \cdot \frac{3,8 \text{ г}}{74,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 9,4 \text{ мл}} = 5,5 \text{ моль/л}$$

Ответ: Порог высаливания составляет 5,5 моль/л

11. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если частицы BaSO_4 оседают в водной среде на расстояние 20 см за 20 мин. Плотность сульфата бария составляет 4,5 г/см³, воды – 1 г/см³, вязкость воды $1 \cdot 10^{-10}$ Па·с (форма частиц сферическая).

Дано:

$$H = 20 \text{ см (0,2 м)}$$

$$t = 20 \text{ мин (1200 с)}$$

$$\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$$

$$\eta = 1 \cdot 10^{-10} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

Найти: $S_{\text{уд}}$

Решение:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

Чтобы найти радиус частицы, воспользуемся выражением для расчета скорости седиментации, из которого следует, что радиус можно рассчитать следующим образом:

$$r = \sqrt{9\eta \cdot v / 2g(\rho - \rho_0)}$$

Скорость v есть отношение пути H ко времени t :

$$v = \frac{H}{t}; v = \frac{0,2 \text{ м}}{1200 \text{ с}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 1 \cdot 10^{-10} \text{ Па}\cdot\text{с} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}}{\text{с}}}{2 \cdot 9,8(4,5 \text{ г/см}^3 - 1 \text{ г/см}^3)}} = 0,3062 \cdot 10^{-14} \text{ м}$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{0,3062 \cdot 10^{-14} \text{ м}} = 9,8 \cdot 10 \text{ м}^{-1}$$

Ответ: удельная поверхность порошка сульфата бария составляет

$$9,8 \cdot 10 \text{ м}^{-1}$$

12. Вычислить устойчивость пены, если первоначальный объем пены 0,23 л и скорость расслоения фаз 2,3 мл/с.

Дано:

$$V = 0,23 \text{ л}$$

$$U = 2,3 \text{ мл/с}$$

Найти: $\tau_{1/2}$

Решение:

Устойчивость пены – это время, в течение которого объем пены уменьшается вдвое.

$$\tau_{1/2} = \frac{0,5 V}{u}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,5 \cdot 230 \text{ мл}}{2,3 \text{ мл/с}} = 50 \text{ с}$$

Ответ:

Устойчивость пены составляет 50 с.

13. В косметике нашли применение охлаждающие крема (кольдкремы), мази на эмульсионной основе. Будучи нанесёнными на кожу, они оказывают успокаивающее, охлаждающее действие, зависящее от испарения воды и пахучих составных частей мази. Эмульсии какого типа могут использоваться в качестве основы таких мазей?

Ответ: эмульсии – это дисперсные системы, состоящие из двух взаимно нерастворимых жидкостей, равномерно распределенных одна в другой.

Охлаждающие крема (кольдкремы) преимущественно являются эмульсиями I рода (неполярная жидкость в полярной), то есть типа «масло в воде» (М/В).

Для них характерно высокое содержание воды или водных растворов, которые придают этим мазям мягкость, рыхлость.

Будучи нанесенными на кожу, эти мази оказывают успокаивающее, охлаждающее действие, зависящее от испарения воды. Охлаждающие мази показаны при воспалительных процессах, острой и подострой формах экземы, дерматитах. Действие эмульсионных мазей типа М/В сравнивают с действием влажных повязок. Эмульсия типа М/В даёт мазь, которая легко смывается с кожи водой, не оставляя жирных пятен. Кроме того, в эту мазь можно легко ввести значительное количество водорастворимых лекарственных веществ таких как ихтиол, а также маслянистых жидкостей, таких как деготь. Такие лекарственные средства в количестве до 10 % могут смешиваться с готовой основой, а в больших количествах – эмульгироваться.

Эти мази отличаются от обычных специфической особенностью: при нанесении на кожу через сравнительно короткий промежуток времени (от 5 до 15 минут) образуют плотный, мягкий слой, к которому не прилипает и не загрязняется белье. Этот слой держится на коже достаточно долго.

Вопросы к экзамену

1. Предмет коллоидной химии. Значение коллоидной химии для решения проблем загрязнения окружающей среды.
2. Классификация коллоидных систем.
3. Поверхностное натяжение, определение, размерность.
4. Поведение вещества на границе «раствор - газ».
5. Вывод адсорбционного уравнения Гиббса.
6. Уравнение Ленгмюра. Переход от изотермы поверхностного натяжения к изотерме адсорбции, расчет величины Γ_{\max} .
7. Правило Траубе, его физическое обоснование. Обращение правила Траубе.
8. Уравнение Шишковского, связь с его помощью уравнений Ленгмюра и Гиббса.
9. Изотерма полимолекулярной адсорбции. Теория БЭТ.
10. Адсорбция на границе «твердое тело - газ». Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Вывод и анализ уравнения изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
11. Линейная форма уравнения Ленгмюра. Нахождение констант уравнения Ленгмюра графическим методом. Определение удельной поверхности адсорбента.
12. Изотерма полимолекулярной адсорбции. Теория БЭТ. Основные предпосылки, вид уравнения, его анализ и решение.
13. Сравнительная характеристика физической адсорбции и хемосорбции.
14. Кинетика адсорбции. Динамическое уравнение адсорбции. Уравнение Френкеля. Кинетические кривые адсорбции при разных температурах.
15. Смачивание. Краевой угол и теплота смачивания. Уравнения Юнга. Влияние ПАВ на смачивание.
16. Когезия и адгезия. Характер разрушения адгезионного соединения. Условие адгезионного разрушения. Уравнение Дюпре для работы адгезии.
17. Связь адгезии и смачивания. Вывод уравнения Дюпре – Юнга, его анализ.

18. Адсорбция на границе раздела «твердое тело – раствор». Обращение правила Траубе. Правило уравнивания полярностей Ребиндера.
19. Классификация ПАВ по химическому строению. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Мицеллообразование, строение мицелл в водной и углеводородной среде.
20. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Методы определения ККМ. Влияние различных факторов на величину ККМ.
21. Солюбилизация в растворах мицеллообразующих ПАВ. Мицеллярный катализ.
22. Эмульсии. Получение, свойства, классификация. Обращение фаз.
23. Получение дисперсных систем методами диспергирования.
24. Гомогенная и гетерогенная конденсация.
25. Строение мицелл ионностабилизированных коллоидных систем.
26. Пептизация как физико-химический метод получения коллоидных систем. Механизм пептизации. Правило осадков Оствальда.
27. Получение лиофильных коллоидных систем путем самопроизвольного диспергирования.
28. Броуновское движение, его причины и общенаучное значение. Соотношение между средне-квадратичным сдвигом и коэффициентом диффузии. Вывод уравнения Эйнштейна-Смолуховского.
29. Диффузия. Первый и второй законы Фика. Физический смысл коэффициента диффузии.
30. Диффузионно-седиментационное равновесие. Вывод гипсометрического закона.
31. Седиментация в гравитационном поле. Определение радиуса частиц дисперсной фазы по скорости седиментации.
32. Оптические свойства коллоидных систем. Уравнение Рэля и его анализ.
33. Механизм возникновения заряда на поверхности частиц. Связь электрического потенциала с поверхностным натяжением.
34. Электрокинетические явления, их классификация.

35. Зависимость толщины ДЭС и электрокинетического потенциала от концентрации и природы противоионов индифферентного электролита. Изозлектрическая точка, перезарядка

36. Строение двойного электрического слоя. Количественная модель Гуи-Чепмена.

37. Вывод формулы Гельмгольца - Смолуховского для определения величины электрокинетического потенциала по скорости электроосмоса или электрофореза.

38. Агрегативная и седиментационная устойчивость коллоидных систем. Стабилизаторы, их роль в придании коллоидной системе временной агрегативной устойчивости.

39. Факторы устойчивости коллоидных систем.

40. Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем по теории ДЛФО. Природа сил притяжения и отталкивания между частицами. Изменение этих сил с расстоянием. Потенциальные кривые, энергетический барьер, ближняя и дальняя агрегация.

41. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита, быстрая и медленная коагуляция. Константы скорости быстрой и медленной коагуляции.

42. Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Вывод уравнения для концентрации частиц.

43. Правила коагуляции электролитами с точки зрения строения ДЭС.

44. Концентрационная и нейтрализационная коагуляция.

45. Набухание и растворение полимеров.

46. Аэрозоли. Получение, свойства.

47. Пены, получение, свойства, применение для очистки воздушной среды.

48. Флокуляция. Применение для очистки водных сред.

49. Структурообразование в коллоидных системах.

Список использованных источников

1. Воюцкий, С.С. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / С.С. Воюцкий, Р.М. Панич – М.: Химия, 1974. – 240 с.
2. Фролов, Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский – М.: Химия, 1986. – 120 с.
3. Лавров, И.С. Практикум по коллоидной химии/ И.С. Лавров – М.: Высшая школа, 1983. – 231 с.
4. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии/ С.С. Воюцкий – М.: Химия, 1975. – 512 с.
5. Шелудко, А.К. Коллоидная химия / А.К. Шелудко, Б.В. Дерягин, Е.Д. Щукин – М.: Мир, 1984. – 320 с.
6. Савицкая Т.А. Коллоидная химия: опорный конспект лекций для студентов специальности 1-31 05 01 «Химия» / Т.А. Савицкая, Д.А. Котиков. – Мн.: БГУ, 2008. – 120 с.
7. Горохов, А.А. Коллоидная химия: учебное пособие / А.А. Горохов. – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2006. – 106 с. ISBN 5-7410-0559-8
8. Горохов, А.А. Коллоидная химия: задачник / А.А. Горохов. – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2006. – 108 с. ISBN 9789-57410-0794-5
9. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия: Учеб. Для университетов и химико-технолог. Вузов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 5-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – 444 с.: ил. ISBN 978-5-06-005900-7
10. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии: учебник / Д. А. Фридрихсберг. - 4-е изд., испр. и доп. – СПб.: Издательство Лань, 2010. – 416 с., : ил. – (Учебники для вузов. Специальная литература). ISBN 978-5-8114-1070-5
11. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии : учебное пособие для студентов, обучающихся по специальности «Химия» и направлению «Химия» / Б. Д. Сумм. - 3-е изд., стер. - Москва : Академия, 2009. - 238, [1] с. : ил., табл.; 22 см. ISBN 978-5-7695-6596-0 (в пер.)

12. Бибик, Е.Е. Сборник задач по коллоидной химии: Учебное пособие.- СПб., СПбГТИ(ТУ), 2004. - 32 с.
13. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 28. – 33 с.
14. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: Общий курс / А.Д. Зимон. – М.: Красанд, 2015. – 342 с.
15. Гавронская, Ю.Ю. Коллоидная химия: Учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 287 с.
16. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум для прикладного бакалавриата: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева; Сиб.федер.ун-т. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Юрайт, 2015. – 340 с. : ил. ISBN 978-5-9916-4438-9
17. Коллоидная химия : примеры и задачи : [учеб. пособие] / [В.Ф. Марков, Т.А. Алексеева, Л.А. Брусницына, Л.Н. Маскаева ; науч. ред. В.Ф. Марков] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 188 с. ISBN 978-5-7996-1435-5
<http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/30955/1/978-5-7996-1435-5.pdf>
18. Михеева, Е.В. Сборник задач по физической и коллоидной химии: учебное пособие / Е.В. Михеева, А.П. Асташкина; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 193 с.
http://portal.tpu.ru/SHARED/a/APA/academics/phcchemistry/Tab2/Sbornik_zadach.pdf
19. Сборник задач по коллоидной химии: учеб. пособие / Н.Н. Гаврилова, О.В. Жилина, К.И. Киенская, В.В. Назаров, О.В. Яровая. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 132 с. ISBN 978-5-7237-0811-2

Приложение А

(рекомендуемое)

«Золотые числа»

| ВМС | «Золотое число», мг | ВМС | «Золотое число», мг |
|----------------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| Желатин | 0,01 | Казеинат натрия | 0,01 |
| Гемоглобин | 0,03 – 0,07 | Гуммиарабик | 0,5 |
| Альбумин (яичный) | 2,5 | Декстрин | 20 |

Приложение Б

(рекомендуемое)

Значение коэффициента поверхностного натяжения жидкостей при 293 К

| Вещество | $\sigma \cdot 10^3$ Н/м | Вещество | $\sigma \cdot 10^3$ Н/м |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Ацетон | 23,70 | Метанол | 22,61 |
| Анилин | 43,20 | Муравьиная кислота | 37,58 |
| Бензиловый спирт | 42,76 | Уксусная кислота | 27,80 |
| Бензол | 28,88 | Пентан | 16,00 |
| Вода | 72,75 | Пиридин | 38,00 |
| Гексан | 18,42 | Толуол | 28,53 |
| Гептан | 20,86 | Этиленгликоль | 46,1 |
| Глицерин | 59,40 | Этанол | 22,03 |

Приложение В

(рекомендуемое)

Значения констант K и α в уравнении Марка – Хаувинка

| Полимер | Растворитель | Температура, °С | $K \cdot 10^4$ | α | $M \cdot 10^{-3}$ |
|------------------|----------------|-----------------|----------------|----------|-------------------|
| Полистирол | Бензол | 20 | 1,23 | 0,72 | 1,2–540 |
| | | 25 | 2,70 | 0,66 | 1,0–2000 |
| | Толуол | 25 | 1,70 | 0,69 | 3,0–1700 |
| | Метилэтилкетон | 25 | 3,90 | 0,57 | 3,0–1700 |
| Полиэтилен | Декалин | 70 | 6,80 | 0,68 | до 200 |
| | | 135 | 4,60 | 0,73 | 25,0–640 |
| | Ксилол | 105 | 1,76 | 0,83 | 11,2–180 |
| Полипропилен | Декалин | 135 | 1,58 | 0,77 | 20,0–400 |
| Поливинилхлорид | Циклогексанон | 20 | 0,14 | 1,00 | 30,0–125 |
| | | 25 | 0,11 | 1,00 | 16,6–138 |
| Полиметилакрилат | Бензол | 30 | 0,45 | 0,78 | 70,0–1600 |
| | Толуол | 30 | 3,11 | 0,58 | 51,5–473 |
| | Хлороформ | 30 | 3,22 | 0,68 | 51,5–473 |
| | Этилацетат | 30 | 3,68 | 0,62 | 38,1–455 |
| Полиметилакрилат | Бензол | 25 | 0,47 | 0,77 | 70,0–6300 |
| | Хлороформ | 20 | 0,60 | 0,79 | 20,0–8000 |
| Полибутилакрилат | Ацетон | 25 | 0,72 | 0,75 | 50,0–300 |
| Полибутилакрилат | Метилэтилкетон | 23 | 0,16 | 0,81 | 300–2600 |
| Полиакриламид | Вода | 25 | 0,63 | 0,80 | 10,0–5000 |

| | | | | | |
|---------------------|----------------|-----|-------|------|-----------|
| Полиакрилонитрил | Диметилформаид | 25 | 3,92 | 0,75 | 28,0–1000 |
| Поливинилацетат | Ацетон | 20 | 0,99 | 0,75 | 45,0–420 |
| | Бензол | 30 | 5,63 | 0,62 | 26,0–860 |
| Поливиниловый спирт | Вода | 25 | 3,00 | 0,50 | 8,5–1700 |
| Полиформальдегид | Диметилформаид | 150 | 4,40 | 0,66 | 89,0–285 |
| Полиэтиленоксид | Вода | 30 | 1,25 | 0,78 | 100–1000 |
| Поликапроамид | Крезол | 25 | 32,00 | 0,62 | 0,5–5,0 |
| Ацетат целлюлозы | Ацетон | 25 | 0,19 | 1,03 | 11–130 |