

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Э.В. Дюльдина
С.П. Клочковский

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия

2-е издание

Магнитогорск
2014

УДК 541.18 (075.8)

Рецензенты:

Профессор кафедры обогащения
полезных ископаемых ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», доктор технических наук
В.Б. Чижевский

Заведующий кафедрой общей и инженерной экологии
Южно-Уральского государственного университета,
доктор химических наук, профессор
Ю.И. Сухарев

Дюльдина, Э.В.

Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие /
Э.В. Дюльдина, С.П. Клочковский. – 2-е изд. – Магнитогорск: Изд-во
Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2014. – 86 с.

ISBN 978-5-9967-0539-9

Пособие составлено в соответствии с типовой программой дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы». Содержит краткое изложение физико-химических основ науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах: «Поверхностные явления и дисперсные системы», «Адсорбционное равновесие», «Электрические, оптические, кинетические свойства дисперсных систем». В каждом разделе приводятся краткое теоретическое введение, примеры решения типовых задач, условия задач для самостоятельного решения и контрольные вопросы.

Пособие предназначено для студентов направлений 240100.62 «Химическая технология», 150100.62 «Педагогическое образование», 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья».

УДК 541.18 (075.8)

ISBN 978-5-9967-0539-9

© Магнитогорский государственный
технический университет
им. Г.И. Носова, 2014
© Дюльдина Э.В.,
Клочковский С.П., 2007
© Дюльдина Э.В.,
Клочковский С.П., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные явления и дисперсные системы – это новое название науки, которая раньше называлась коллоидной химией. Это название не совсем соответствовало ее содержанию. По определению П.А. Ребиндера, коллоидная химия – это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений. Объектами ее рассмотрения являются гетерогенные системы с большой межфазной границей раздела. К таким относятся подавляющее число реальных тел и систем, встречающихся в природе и используемых в технологии: почвы, минералы, аэрозоли, пены, эмульсии, суспензии, пасты и др. Разнообразные поверхностные явления придают подобным системам особые объемные свойства и зачастую определяют условия процессов, происходящих в них. Подготовка сырья, спекание, брикетирование, гранулирование, разнообразные гетерогенные реакции, флотация, фильтрация и многие другие технологические процессы осуществляются с использованием дисперсных систем. Такие системы, применяемые в виде порошков, паст, эмульсий, суспензий, аэрозолей, удобны в технологии и обеспечивают высокие скорости соответствующих процессов. Поэтому коллоидная химия может по праву считаться теоретической основой получения многих важнейших материалов: цемента, огнеупоров, бетонов, многих сплавов, металлов, смазок и т. д. Особое значение эта наука имеет в разрешении экологических проблем: очистке промышленных выбросов, создании малоотходных и безотходных технологий. Это особенно важно для металлургии черных и цветных металлов, а также ряда других производств, перерабатывающих большие объемы материалов.

Наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах в большей степени является наукой экспериментальной. Поэтому при изучении дисциплины необходимо сочетать теоретический материал с выполнением лабораторного практикума и освоением соответствующих расчетов. Такое сочетание будет способствовать более глубокому усвоению содержания изучаемой дисциплины и поможет применять полученные знания в дальнейшей практической работе.

Каждый раздел пособия содержит краткое теоретическое введение, включающее сведения, необходимые при решении задач. Далее приводятся условия расчетных задач по разделу. Для облегчения расчетов приведены решения типовых задач. В конце каждой главы дан перечень контрольных вопросов по разделу. По мнению авторов, такая структура пособия чисто технически может облегчить работу студентов над курсом. В то же время пособие ни в коей мере не заменяет собой учебник по изучаемой дисциплине и не избавляет учащихся от необходимости ведения конспекта лекций. В связи с тем, что химия поверхностных явлений и

дисперсных систем завершает цикл общехимических дисциплин, в пособии отсутствуют правила обработки экспериментальных данных, построения графиков, таблиц и т.д. В библиографическом списке даны ссылки на источники по этим вопросам.

Пособие рассчитано в первую очередь на студентов металлургического, технологического, педагогического направлений и смежных с ними специальностей (коксохимическое и огнеупорное производство, обогащение полезных ископаемых и др.). Оно может быть использовано и студентами других специальностей, так как содержит материал по главным разделам химии поверхностных явлений и дисперсных систем.

1. ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ И ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Между контактирующими фазами любой гетерогенной системы существует область постепенного перехода от свойств одной фазы к свойствам другой. Эту переходную область принято называть поверхностным слоем. Образование этого слоя есть результат взаимодействия контактирующих фаз.

При контакте твердого или жидкого тела с газом равнодействующая молекулярных сил направлена вглубь более плотной фазы. За счет этого создается внутреннее давление тел, которое достигает величин порядка 10^8 – 10^9 Па. Для увеличения поверхности границы раздела фаз необходимо перенести некоторое количество молекул из глубины фазы на поверхность и совершить работу против сил молекулярного сцепления. Это приводит к увеличению поверхностной энергии Гиббса. Следовательно, поверхностный слой обладает повышенным запасом энергии Гиббса по сравнению с таким же слоем, но в глубине фазы. Этот избыток энергии Гиббса, отнесенный к единице площади границы раздела фаз, называют *поверхностным натяжением* σ . Следовательно, σ – это частная производная от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при P и $T = \text{const}$ (при постоянных числах молей всех других компонентов):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{P, T, n_i}. \quad (1.1)$$

Отсюда следует, что для индивидуального вещества поверхностное натяжение есть избыточная энергия Гиббса, приходящаяся на единицу поверхности.

При постоянных температуре и давлении избыточная энергия Гиббса поверхностного слоя (далее просто поверхностная энергия) G_s определяется произведением поверхностного натяжения σ на площадь поверхности s :

$$G_s = \sigma \cdot s. \quad (1.2)$$

Величина поверхностного натяжения равна работе обратимого процесса по увеличению единицы площади поверхности на границе раздела двух фаз (Дж/м^2). Кроме того, σ может быть определена как сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность, направленная перпендикулярно к контуру и по касательной к поверхности (Н/м). Если данное тело граничит с собственным паром, то σ называ-

ют обычно *поверхностным натяжением*, а на границе двух конденсированных фаз – *межфазным поверхностным натяжением* σ_{1-2} . Поверхностное натяжение характеризует различие молекулярных взаимодействий в обеих фазах, образующих поверхность раздела, а в случае границы жидкость–пар вдали от критической температуры – молекулярные силы сцепления, т.е. *работу когезии*

$$W_k = 2\sigma. \quad (1.3)$$

Легко показать, что для поверхностного слоя внутренняя энергия $U_{\text{пов}}$ больше, чем для такого же слоя в глубине фазы. То же относится и к энтальпии, и энтропии, т.е.

$$U_{\text{нов}} > U_{\text{ф}}; H_{\text{нов}} > H_{\text{ф}}; S_{\text{нов}} > S_{\text{ф}}. \quad (1.4)$$

Избыток внутренней энергии, часто называемый полной внутренней энергией поверхностного слоя, равен

$$U_s = U_{\text{нов}} - U_{\text{ф}}. \quad (1.5)$$

В расчете на единицу площади для поверхностного слоя можно записать уравнение Гиббса – Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (1.6)$$

и

$$U_s = \sigma + q_s, \quad (1.7)$$

где $q_s = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$ – это теплота образования единицы поверхности;

T – температура.

Площадь поверхности S зависит от ее *кривизны* и *дисперсности* фаз. Дисперсность D линейно связана с удельной поверхностью $S_{\text{уд}}$:

$$S_{\text{уд}} = S/V = K/d = K \cdot D, \quad (1.8)$$

где V – объем дисперсной фазы;

d – диаметр частиц,

K – коэффициент формы частиц.

Для сферических частиц соотношение (1.8) принимает вид

$$S_{\text{уд}} = 6D. \quad (1.9)$$

Типичные дисперсные системы, как правило, характеризуются большой поверхностью раздела фаз и, следовательно, значительной величиной G_s . В соответствии со вторым началом термодинамики в них должны самопроизвольно протекать такие процессы, которые приводят к снижению величины G_s . Как следует из уравнения (1.2), это может происходить либо за счет уменьшения поверхности S , либо за счет уменьшения поверхностного натяжения, либо за счет того и другого одновременно. *Поверхностные явления*, т.е. явления, связанные с особенностями строения и свойств поверхностного слоя, сопровождаются изменениями G_s . В качестве таковых можно назвать структурирование и разрушение дисперсных систем, их получение и стабилизацию, адгезию и смачивание, адсорбцию и десорбцию и др. Состояние поверхности и процессы на ней протекающие в значительной степени определяют свойства и поведение дисперсных систем в целом.

Изменение кривизны поверхности вызывает изменение внутреннего давления тел. Разность внутреннего давления тела с кривизной поверхности и без нее называют избыточным (капиллярным) давлением ($\Delta p = p_k$). Связь капиллярного давления p_k с кривизной поверхности $H = ds/dV$ описывает уравнение Лапласа:

$$p_k = \sigma \frac{ds}{dV}, \quad (1.10)$$

где V – объем тела.

Это соотношение лежит в основе ряда методов определения поверхностного натяжения. Из них наиболее распространенным является метод капиллярного поднятия, максимального давления в пузырьках, метод отрывающейся капли и отрыва кольца.

Изменение кривизны поверхности приводит к изменению давления насыщенного пара над веществами, что передает уравнение Томсона (Кельвина):

$$\ln \frac{p_r}{p_s} = \frac{\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{ds}{dV}, \quad (1.11)$$

где V_m – мольный объем вещества в конденсированном состоянии; R – универсальная газовая постоянная; $ds/dV = H$ – кривизна поверхности; p_s – давление пара над плоской поверхностью. Если мениск жидкости выпуклый и является сферическим, то $ds/dV = 2/r$ (r – радиус сферы). Тогда давление пара над такой поверхностью больше, чем над плоской и равно

$$p_r = p_s \cdot e^{\frac{2\sigma V_M}{RT r}}. \quad (1.12)$$

Над жидкостью с вогнутым мениском при тех же условиях давление меньше, чем над плоской поверхностью:

$$p_r = p_s \cdot e^{\frac{-2\sigma V_M}{RT r}}. \quad (1.13)$$

Если жидкость или твердое тело взаимодействует с другой жидкостью или твердым телом, то между ними проявляется *адгезия* (прилипание). Количественно ее определяет работа адгезии $W_{ад}$, которая равна обратимой работе процесса разделения контактирующих фаз при постоянном давлении и температуре, отнесенная к единице площади поверхности контакта. Если жидкость контактирует с твердой поверхностью, то в соответствии с уравнением Дюпре работа адгезии

$$W_{ад} = \sigma_{ж-г} + \sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж}. \quad (1.14)$$

Степень взаимодействия жидкости с поверхностью другого конденсированного тела можно оценить по *краевому углу смачивания* θ . Согласно уравнению Юнга краевой угол смачивания не зависит от количества жидкости (размера капли), а определяется соотношением поверхностных натяжений для соответствующих границ раздела:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж}}{\sigma_{ж-г}}. \quad (1.15)$$

Объединенное уравнение Дюпре и Юнга позволяет по величине краевого угла смачивания θ и поверхностному натяжению жидкости рассчитать работу адгезии:

$$W_{ад} = \sigma_{ж-г} \cdot (1 + \cos\theta). \quad (1.16)$$

Снижение поверхностного натяжения может происходить для многокомпонентных систем в результате самопроизвольного концентрирования одного из компонентов на границе раздела фаз, т.е. за счет *адсорбции*. Величину адсорбции обычно выражают двумя способами. По первому способу ее определяют как количество вещества, приходящееся на единицу площади границы раздела фаз или же на единицу массы *адсорбента* (абсолютная величина адсорбции A выражается в моль/м² или моль/кг и др.).

По второму способу величину адсорбции определяют как избыток компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в таком же объеме, но в глубине фазы (избыточная адсорбция или адсорбция по Гиббсу Γ в моль/м²). При значительной адсорбции $\Delta \approx \Gamma$.

Наибольшее значение из многочисленных уравнений адсорбции имеет *фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса* (изотерма адсорбции Гиббса), которое связывает величины адсорбции компонентов с поверхностным натяжением:

$$d\sigma + \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i = 0, \quad (1.17)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента. Для бинарного раствора $n=2$, уравнение приобретает вид

$$d\sigma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0. \quad (1.18)$$

Полагая $\Gamma_1 = 0$, после подстановки $d\mu_2 = RT(da/a)$ (a – активность растворенного вещества) получаем

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}. \quad (1.19)$$

В выражении (1.19) Γ – величина адсорбции по Гиббсу растворенного вещества. Для разбавленных растворов $a \approx c$, и уравнение (1.19) принимает вид, обычно используемый на практике:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (1.20)$$

В зависимости от знака производной $d\sigma/dc$ растворенные вещества делят на *поверхностно-активные (ПАВ)*, для которых $d\sigma/dc < 0$, а $\Gamma > 0$; эти вещества снижают поверхностное натяжение раствора. Вещества, для которых $d\sigma/dc > 0$, повышают поверхностное натяжение раствора, для них $\Gamma < 0$; такие вещества называют *поверхностно-инактивные*.

Уравнение Гиббса справедливо для любых границ раздела. Однако оно обычно используется для границ раздела жидкость–газ и жидкость (1)–жидкость (2), т.к. для таких систем достаточно просто и надежно определяются величины поверхностных натяжений. Для границ раздела твердое тело – газ и твердое тело – жидкость нет методов точного определения поверхностного натяжения (измерение поверхностного напряжения вызывает большие затруднения).

Примеры решения задач

Задача 1

Рассчитайте поверхностное натяжение бензола при 293, 313 и 343 К. Полная поверхностная энергия бензола не зависит от температуры и равна $U_s = 61,9$ мДж/м². Температурный коэффициент $d\sigma/dT = -0,13$ мДж/(м²К).

Решение. Полная поверхностная энергия U_s связана с поверхностным натяжением соотношением (в расчете на единицу площади)

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

Отсюда поверхностное натяжение бензола

$$\sigma = U_s + T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p.$$

$$\sigma_{T=293} = 61,9 + 293(-0,13) = 23,8 \text{ мДж/м}^2;$$

$$\sigma_{T=313} = 61,9 + 313(-0,13) = 21,2 \text{ мДж/м}^2;$$

$$\sigma_{T=343} = 61,9 + 343(-0,13) = 17,3 \text{ мДж/м}^2.$$

Задача 2

Определить энергию Гиббса поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение жидкости 72 мДж/м², а дисперсность частиц 60 мкм⁻¹. Плотность воды равна $\rho = 0,997$ г/см³.

Решение. Энергия Гиббса поверхности $G_s = \sigma \cdot S$.

Величина поверхности связана с дисперсностью и объемом дисперсной фазы:

$$S = 6D \cdot V,$$

где V – объем, равный $V = m/\rho$.

Отсюда

$$G_s = 6D \cdot (m/\rho) \sigma = 6 \cdot 60 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 72 \cdot 10^{-3} / 997 = 130 \text{ Дж}.$$

Задача 3

Вычислить поверхностное натяжение воды, определяемое методом капиллярного поднятия, если при 298 К вода поднялась в капилляре на

высоту 35,3 мм. Диаметр капилляра определен путем измерения высоты столбца и массы ртути, заполнившей капилляр под давлением: длина столбика ртути 8,04 см, масса его 0,565 г, плотность ртути 13,54 г/см³, плотность воды 0,997 г/см³.

Решение. В соответствии с уравнением Жюрена поверхностное натяжение воды

$$\sigma_{H_2O} = \frac{r_k \cdot g \cdot (\rho_{H_2O} - \rho_{nap}) \cdot h_{H_2O}}{2 \cos \theta}.$$

Полагаем, что $\cos \theta = 1$, $(\rho_{H_2O} - \rho_{nap}) \approx \rho_{H_2O}$.

Рассчитаем радиус капилляра r_k по массе столбика ртути

$$m_{Hg} = V_{Hg} \cdot \rho_{Hg} = \pi \cdot r_k^2 h \rho_{Hg};$$

$$r_k = \sqrt{\frac{m_{Hg}}{\pi \cdot h \rho_{Hg}}} = \sqrt{\frac{0,565 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot 8,04 \cdot 10^{-2} \cdot 13,54 \cdot 10^3}} = 4,06 \cdot 10^{-4} \text{ м.}$$

Рассчитаем σ_{H_2O} :

$$\begin{aligned} \sigma_{H_2O} &= \frac{4,06 \cdot 10^{-4} \cdot 9,8 \cdot 997 \cdot 35,3 \cdot 10^{-3}}{2} = \\ &= 70,11 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 70,11 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned}$$

Задача 4

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

Решение. Работу адгезии W_a рассчитываем по уравнению Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma_{Hg} (1 + \cos \theta) = 475 (1 + (-0,64)) = 171 \text{ мДж.}$$

Коэффициент растекания равен разности работ адгезии и когезии:

$$f = W_a - W_k = W_a - 2\sigma_{Hg}, \quad f = 171 - 2 \cdot 475 = -779 \text{ мДж.}$$

Таким образом, ртуть по поверхности стекла не растекается.

Задача 5

В воздухе, содержащем пары воды, образуется туман при 270,8 К. Коэффициент пересыщения $\gamma = 4,21$. Рассчитайте размер ядер конденсации и число молекул, содержащихся в них. Поверхностное натяжение воды $\sigma_{H_2O} = 74 \text{ мДж/м}^2$, мольный объем воды $V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение. По уравнению Кельвина рассчитываем радиус ядер конденсации r :

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

(p – давление насыщенного пара над ядрами конденсации, p_s – то же над плоской поверхностью, p/p_s – коэффициент пересыщения).

$$r = \frac{2 \cdot 74 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{\ln 4,21 \cdot 8,31 \cdot 270,8} = 0,82 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 0,82 \text{ нм}.$$

Число молекул рассчитываем исходя из того, что в объеме, соответствующем 1 молю вещества, содержится N_a молекул. Отсюда в объеме капли радиусом r содержится n молекул:

$$n = \frac{V_{\text{ядра}} \cdot N_a}{V_m} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N_a}{V_m},$$
$$n = \frac{4 \cdot 3,14 \left(0,82 \cdot 10^{-9} \right)^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} = 78 \text{ молекул}.$$

Задачи к разделу 1

1. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом $3,5 \text{ см}^3$. Определите, насколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути примите равным $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

2. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55 % (масс.) и дисперсностью 3 мкм^{-1} при температуре 313 К. Плотность бензола $0,858 \text{ г/см}^3$, межфазное поверхностное натяжение $26,13 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2\cdot\text{К)}$.

3. Рассчитайте избыточное давление внутри капель бензола, равновесных с паром, если удельная поверхность системы составляет $6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, а поверхностное натяжение бензола $28,87 \text{ мДж/м}^2$ при 293 К.

4. Рассчитайте избыточное давление в капле воды (за счет кривизны) с удельной поверхностью $3 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ при температуре 313 К, если поверхностное натяжение воды при 298 К составляет $71,96 \text{ мДж/м}^2$, а температурный коэффициент поверхностного натяжения воды $d\sigma/dT = -0,16 \text{ мДж/м}^2\cdot\text{К}$.

5. Чтобы стряхнуть ртуть в медицинском термометре, нужно создать ускорение, равное $10g$. Рассчитайте диаметр перетяжки в капилляре термометра, если поверхностное натяжение ртути $0,475 \text{ Дж/м}^2$, длина столбика ртути выше перетяжки 5 см, плотность ртути $13,54 \text{ г/см}^3$.

6. Найдите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре с диаметром 2 мм она поднимается на высоту 15 мм. Плотность жидкости $0,998 \text{ г/см}^3$, краевой угол мениска равен 0° . Сделайте предположение о природе жидкости.

7. Насколько изменится разность уровней воды в двух сообщающихся капиллярах диаметрами 0,1 и 0,3 мм при нагревании от 293 до 343 К, если поверхностное натяжение при этих температурах равно соответственно $72,75$ и $64,0 \text{ мДж/м}^2$. Плотность воды при 293 и 343 К составляет соответственно $0,998 \text{ г/см}^3$ и $0,978 \text{ г/см}^3$.

8. На какую высоту поднимается вода между двумя вертикальными стеклянными пластинами, частично погруженными в эту жидкость, если расстояние между ними 0,5 мм? Плотность и поверхностное натяжение воды соответственно равны $0,997 \text{ г/см}^3$ и $71,96 \text{ мДж/м}^2$. Краевой угол θ примите равным 0° .

9. Определите, насколько давление паров над каплями воды диаметром 0,2 мкм больше, чем давление паров над плоской поверхностью при температуре 298 К. Поверхностное натяжение воды $71,96 \text{ мДж/м}^2$, молярный объем воды $18,05 \text{ см}^3/\text{моль}$.

10. Определите, при каком пересыщении давление паров над каплей бензола диаметром $2 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}$ при 313 К соответствует равновесному. Поверхностное натяжение бензола $26,13 \text{ мДж/м}^2$, а плотность $0,858 \text{ г/см}^3$. Что будет происходить, если пересыщение паров станет больше или меньше рассчитанной величины.

11. Определите равновесное давление паров над каплями воды и четыреххлористого углерода с дисперсностью $0,1 \text{ нм}^{-1}$ при температуре

293 К. Давление насыщенных паров над плоской поверхностью при этой температуре для воды и четыреххлористого углерода составляет соответственно $23,38 \cdot 10^2$ и $13 \cdot 10^3$ Па; плотность соответственно равна 0,998 и 1,593 г/см³; поверхностное натяжение 72,75 и 25,68 мДж/м². Обратите внимание, как влияет природа жидкости на давление насыщенных паров в дисперсной системе.

12. Рассчитайте равновесное давление паров над водой, находящейся в капилляре радиусом 1 мкм при 293 К, предполагая, что угол смачивания равен 0°. Выразите результат в процентах от давления насыщенного пара воды. При 293 К плотность воды 0,998 г/см³, поверхностное натяжение 72,75 мДж/м², давление насыщенного пара 2338 Па.

13. Оцените размер частиц SrSO₄, зная, что их растворимость на 3 % (масс.) больше растворимости крупных кристаллов. Межфазное натяжение при 298 К примите равным 85 мДж/м², плотность SrSO₄ 3,96 г/см³.

14. Рассчитайте работу адгезии для воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола, смачивающих фторопласт. Поверхностное натяжение (на границе с воздухом) воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола соответственно равны 71,96; 63,2; 40,9; 28,9 мДж/м², а краевые углы составляют 108, 100, 75 и 46°.

15. Краевой угол воды на парафине равен 111° при 298 К. Для 0,1 М раствора бутиламина в воде поверхностное натяжение составляет 56,3 мДж/м², краевой угол на парафине равен 92°. Рассчитайте поверхностное давление пленки бутиламина, адсорбированного на поверхности раздела парафин–вода. Поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м².

16. Экспериментально получено значение коэффициента растекания гептанола по воде, равное 37 мН/м. Рассчитайте межфазное натяжение на границе вода–гептанол, принимая значения поверхностных натяжений воды и гептанола соответственно 71,96 и 26,1 мН/м.

Контрольные вопросы

1. Какие системы изучает коллоидная химия? Назовите основные характеристики дисперсных систем.

2. Классификация дисперсных систем: по величине дисперсности частиц дисперсной фазы; по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы; по наличию или отсутствию смачивания.

3. Перечислите и кратко охарактеризуйте основные поверхностные явления, изучаемые коллоидной химией.

4. Что такое поверхностное и межфазное натяжения, и в каких единицах они измеряются?

5. Охарактеризуйте основные методы определения поверхностного натяжения. Охарактеризуйте их достоинства и недостатки.

6. Как и почему зависит поверхностное натяжение от температуры?
7. Что называют адгезией и смачиванием? Какие величины используют для их количественной характеристики? Анализ уравнений Дюпре, Юнга и Дюпре–Юнга.
8. Как влияет природа контактирующих тел на смачивание и адгезию?
9. Какая поверхность называется гидрофильной, какая гидрофобной? Как можно изменить смачивание жидкостью твердой поверхности?
10. Приведите примеры практического использования смачивания в конкретных процессах.
11. В чем суть капиллярных явлений? Проанализируйте уравнение Томсона (Кельвина).
12. Как влияет кривизна поверхности и природа жидкости на ее внутреннее давление? Объясните явление поднятия или опускания жидкости в капиллярах.
13. Как влияет дисперсность вещества на его реакционную способность и растворимость?
14. Почему в капиллярах пар может конденсироваться при более низких давлениях, чем на плоских поверхностях? Практическое использование этого явления.
15. Что называется адсорбцией, как ее количественно характеризуют?
16. Проанализируйте фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса.
17. Какие вещества называют поверхностно-активными? Приведите примеры практического использования ПАВ.
18. Каково соотношение между избыточной (адсорбцией по Гиббсу) и абсолютной адсорбцией? В каких случаях можно принять $A \approx \Gamma$.

2. АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

2.1. Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах

Величина адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах определяется или по привесу образца, или по изменению давления газа (пара) до и после адсорбции. Зависимость величины адсорбции от давления или концентрации вещества в объеме фазы при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции*.

При низких давлениях газа (пара) в соответствии с *законом Генри* величина адсорбции прямо пропорциональна давлению:

$$A = K_c \cdot P, \quad (2.1)$$

где K_c – константа Генри.

Во многих случаях при адсорбции газа толщина адсорбционного слоя на поверхности адсорбента соответствует размеру адсорбированных молекул. В этих случаях применима *теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра*. В соответствии с этой теорией равновесное давление газа-адсорбата связано с величиной адсорбции соотношением (изотерма адсорбции Ленгмюра)

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{KP}{1 + KP}, \quad (2.2)$$

где A_{∞} – предельно возможное значение адсорбции, соответствующее полному заполнению поверхности адсорбента; K – константа адсорбционного равновесия.

Простые преобразования позволяют представить уравнение (2.2) в линейной форме:

$$\frac{P}{A} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} + \frac{P}{A_{\infty}}. \quad (2.3)$$

В координатах $P/A=f(P)$ соотношение (2.3) представляет уравнение прямой, причем котангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс численно равен A_{∞} ; отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/K A_{\infty}$.

В ряде случаев при адсорбции газов и паров на поверхности адсорбента образуются полимолекулярные слои адсорбата. В этих случаях используют теорию БЭТ, Поляни, Дубинина и др. Наиболее часто используется теория БЭТ, которая устанавливает следующую связь между A и P :

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{C \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (2.4)$$

где C – константа, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента; P_s – давление насыщенного пара при данной температуре, A_{∞} – величина адсорбции, соответствующая полному заполнению поверхности в один слой.

Уравнения (2.3) и (2.4) часто используют для определения удельной поверхности адсорбента. Величина A_{∞} связана с удельной поверхностью $S_{уд}$ уравнением

$$S_{уд} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_I, \quad (2.5)$$

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

Чтобы определить по экспериментальным данным постоянные C и A_{∞} в уравнении БЭТ, его представляют в форме

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot A} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot C} + \frac{C-1}{C \cdot A_{\infty}} \cdot \frac{P}{P_s}. \quad (2.6)$$

В координатах $\frac{\frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot A} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$ соотношение (2.6) пред-

ставляет уравнение прямой, угловой коэффициент ее равен $\frac{C-1}{C \cdot A_{\infty}}$, а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, определяет величину $\frac{1}{A_{\infty} \cdot C}$ (рис. 2.1).

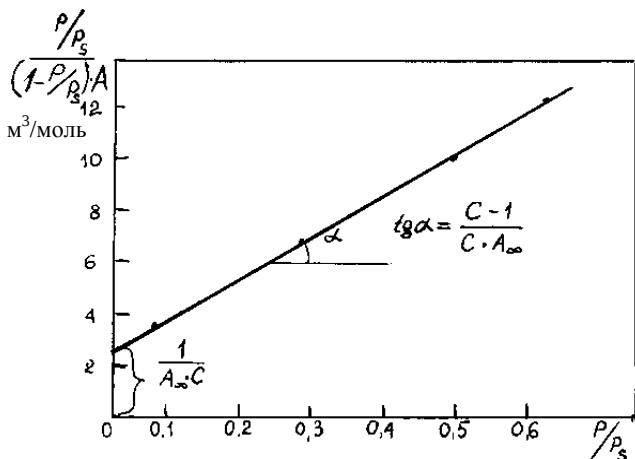


Рис. 2.1. Изотерма адсорбции БЭТ в линейной форме

Энергетические параметры адсорбции (изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) обычно рассчитывают по температурной зависимости адсорбции. Изостера адсорбции в линейной форме имеет вид

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} + const, \quad (2.7)$$

где ΔH – изменение энтальпии адсорбции при постоянном заполнении поверхности адсорбента.

В координатах $\ln P = f(1/T)$ при $A = const$ соотношение (2.7) – уравнение прямой, позволяющее по экспериментальным данным рассчитывать ΔH . Стандартная энергия Гиббса адсорбции связана с константой равновесия процесса адсорбции соотношением

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K. \quad (2.8)$$

По величине теплоты адсорбции и энергии Гиббса ΔG_T^0 легко рассчитать стандартную энтропию адсорбции.

Адсорбция паров на пористых адсорбентах может переходить в капиллярную конденсацию пара в капиллярах. Так как реальные тела имеют поры различной формы и размера, то по мере роста давления пара вначале заполняются жидкостью узкие капилляры, а затем все более широкие. При снижении давления пара опорожнение пор идет в обратном порядке. При этом кривая адсорбции и десорбции полностью не совпадают (рис. 2.2).

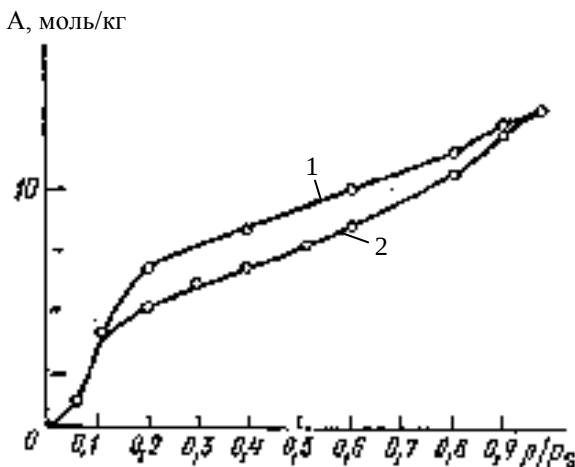


Рис. 2.2. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации:
1 – адсорбционная кривая; 2 – десорбционная кривая

При малых давлениях, когда отсутствует капиллярная конденсация, гистерезиса не наблюдается. Как следует из теории этого явления, опорожнение заполненных жидкостью капилляров происходит при меньших давлениях, чем их заполнение. Капиллярная конденсация используется для установления объема пор тела и их распределения по размеру. С этой целью используют десорбционную ветвь изотермы. По величине адсорбции A рассчитывают объем пор, заполненных жидкостью:

$$V_n = A \cdot V_M, \quad (2.9)$$

где V_M – мольный объем жидкости.

По уравнению Кельвина рассчитывается наибольший радиус пор, заполненных жидкостью при данном давлении P :

$$r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \frac{P_s}{P}}. \quad (2.10)$$

По ряду значений V_n и r строят интегральную и дифференциальную кривые распределения пор по размерам (см. задачу 5 этого раздела).

2.2. Адсорбция из растворов

2.2.1. Адсорбция на границе жидкость–газ

Концентрация растворенного вещества в поверхностном слое раствора иная, чем в глубине раствора. Если растворенное вещество характеризуется сильным взаимодействием с растворителем и значительным собственным поверхностным натяжением, то его концентрация в поверхностном слое c_s будет ниже концентрации в объеме раствора c_{ϕ} . В то же время присутствие такого вещества в растворе приводит к некоторому повышению поверхностного натяжения раствора, однако весьма незначительному. В этом случае говорят об отрицательной адсорбции этого вещества, а само вещество называют поверхностно-инактивным. К таким веществам относятся многие неорганические вещества, такие как кислоты, соли, щелочи.

Вещества, слабо взаимодействующие с растворителем и обладающие невысоким поверхностным натяжением, концентрируются у границы раздела фаз. При этом снижается поверхностное натяжение раствора по сравнению с чистым растворителем. Такие вещества называют *поверхностно-активными (ПАВ)*. Связь между величиной адсорбции Γ и способностью вещества изменять поверхностное натяжение раствора описывается для разбавленных растворов *уравнением Гиббса* (изотерма адсорбции Гиббса)

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (2.11)$$

где c – равновесная концентрация растворенного вещества в объеме раствора.

Для поверхностно-инактивных веществ $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, $\Gamma < 0$, т.е. $c_s < c_{\phi}$.

Для поверхностно-активных веществ $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, $\Gamma > 0$, т.е. $c_s > c_{\phi}$.

Для растворов многих ПАВ справедливо уравнение Шишковского, которое связывает поверхностное натяжение раствора σ с концентрацией растворенного вещества c .

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + K \cdot c), \quad (2.12)$$

где Γ_{∞} – предельное значение адсорбции, соответствующее полному заполнению поверхности раствора молекулами ПАВ; K – постоянная, σ_0 – поверхностное натяжение растворителя.

Комбинируя уравнения (2.12) и (2.13), получаем уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} . \quad (2.13)$$

При малых заполнениях поверхности молекулами ПАВ ($K \cdot C \ll 1$) уравнение (2.13) можно записать в виде

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K \cdot c . \quad (2.14)$$

Соотношение (2.14) – частный случай уравнения Ленгмюра – носит название уравнения Генри.

Если $K \cdot c \gg 1$, что соответствует практически полному заполнению поверхности молекулами ПАВ, то уравнение (2.13) переходит в соотношение

$$\Gamma \approx \Gamma_{\infty} . \quad (2.15)$$

Соотношение (2.13) удобно представлять в линейной форме

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c . \quad (2.16)$$

Определив постоянные в уравнении Ленгмюра, можно найти площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата в насыщенном адсорбционном слое молекулы S_0 и ее длину δ :

$$S_0 = l / \Gamma_{\infty} \cdot N_A , \quad (2.17)$$

$$\delta = \Gamma_{\infty} \cdot M / \rho , \quad (2.18)$$

где N_A – число Авогадро; ρ – плотность вещества в жидком состоянии; M – молярная масса.

2.2.2. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел

Адсорбция растворенных веществ на твердой поверхности – явление более сложное по сравнению с предыдущими случаями. Это связано в первую очередь с тем, что из жидкой фазы на твердом адсорбенте адсорбируются, по меньшей мере, два компонента – растворитель и растворенное вещество. Кроме того, необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия в растворе наряду с взаимодействием между адсорбентом и молекулами раствора, что значительно усложняет построение общей теории для этого случая.

При экспериментальном определении величины адсорбции находят концентрационную зависимость адсорбции растворенного вещества. Величина адсорбции рассчитывается или на единицу массы адсорбента Γ^* (если удельная поверхность $S_{уд}$ адсорбента неизвестна), или на единицу поверхности адсорбента. В первом случае расчет идет по уравнению

$$\Gamma^* = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}, \quad (2.19)$$

где c_0 – концентрация раствора до адсорбции, c – равновесная концентрация, V – объем раствора, m – масса адсорбента.

Если $S_{уд}$ известна, то

$$\Gamma = \Gamma^* / S_{уд}.$$

При небольших размерах молекул адсорбата величина адсорбции как функция концентрации может быть описана уравнением Ленгмюра (2.13). При этом расположение молекул на твердой поверхности подчиняется правилу уравнивания полярностей Ребиндера, гласящему, что процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей. В соответствии с этим правилом адсорбция из водных растворов ПАВ идет на малополярных адсорбентах (уголь); если растворитель малополярный, например бензол, то подходящим адсорбентом будет полярный силикагель или подобные вещества. Это же правило позволяет утверждать, что в первом случае адсорбированные молекулы ПАВ располагаются на твердой поверхности так, что их неполярная часть направлена в сторону адсорбента. Во втором случае ориентация молекул обратная.

В области средних заполнений поверхности адсорбента в ряде случаев адсорбция удовлетворительно описывается уравнением Бедкера–Фрейндлиха

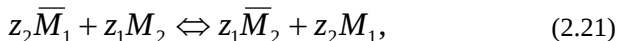
$$\Gamma = \beta \cdot c^{1/n}, \quad (2.20)$$

где β и n – постоянные.

2.2.3. Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция из растворов наблюдается на поверхностях с выраженным двойным электрическим слоем и сводится к эквивалентному обмену противоионов электрического слоя на ионы того же знака, находящихся в растворе. Вещества, проявляющие способность к ионному обмену и используемые для адсорбции ионов из раствора, называют ионообменниками или ионитами. Если ионит обменивает катионы, входящие в его двойной электрический слой, на катионы раствора,

его называют катионитом. Если идет обмен анионов, то – анионитом. Основной характеристикой ионитов является их обменная емкость. Обменная емкость – количество ионов (в эквивалентах), поглощенных единицей массы сорбента или единицей объема набухшего ионита. Уравнение ионного обмена можно записать следующим образом:



где $\overline{M}_2$ и $\overline{M}_1$ – ионы, адсорбированные на ионите; z_1 и z_2 – их заряды, M_2 и M_1 – те же ионы, но в растворе.

Равновесие ионного обмена можно характеризовать соответствующей константой $K_{1,2}$

$$K_{1,2} = \frac{\overline{a}_2^{z_1} \cdot a_1^{z_2}}{\overline{a}_1^{z_2} \cdot a_2^{z_1}}, \quad (2.22)$$

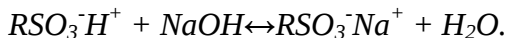
где a_i – активность соответствующего иона.

После некоторых преобразований соотношение (2.22) переходит в уравнение Никольского для обмена поливалентных ионов:

$$K' = \frac{\frac{1}{\overline{a}_2^{z_2}} \cdot \frac{1}{a_1^{z_1}}}{\frac{1}{a_2^{z_2}} \cdot \frac{1}{a_1^{z_1}}}. \quad (2.23)$$

Так как обычно активности ионов неизвестны, то на практике вместо активностей подставляют концентрации соответствующих ионов (c_i).

Определение полной обменной емкости ионита ведут динамическим или статическим методом. Они основаны на реакциях, протекающих в водных растворах с участием ионита. Например, если навеску катионита в H^+ -форме титровать щелочью, то идет реакция



По объему раствора щелочи известной концентрации, пошедшей на титрование навески катионита, рассчитывают полную обменную емкость (ПОЕ) в экв/кг или экв/дм³ (см. также пример 4).

Примеры решения задач

Задача 1

Рассчитать удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола на его поверхности. Площадь, занимаемая молекулой бензола, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, давление насыщенного пара $P_s = 50 \text{ кПа}$. Адсорбция идет в соответствии с уравнением БЭТ.

P, кПа	1,2	4,0	7,0	10,0	13,5	17,5	23,0
$A \cdot 10^3 \text{ моль/кг}$	14,9	34,8	47,2	56,8	66,3	79,3	101,0

Решение. В линейной форме уравнение БЭТ имеет следующий вид:

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot A} = \frac{1}{A_\infty \cdot c} + \frac{c-1}{c \cdot A_\infty} \cdot \frac{P}{P_s}.$$

Определить постоянные A_∞ и C в уравнении БЭТ удобно из графика. Для этого сначала для разных значений P/P_s (абсцисса) рассчитаем

величины $\frac{\frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot A}$ (ордината).

P/P_s	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,40
$\frac{\frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot A}$	1,570	2,499	3,450	4,400	5,466	6,790	8,7434

По этим данным строим график в указанных координатах (рис. 2.3).

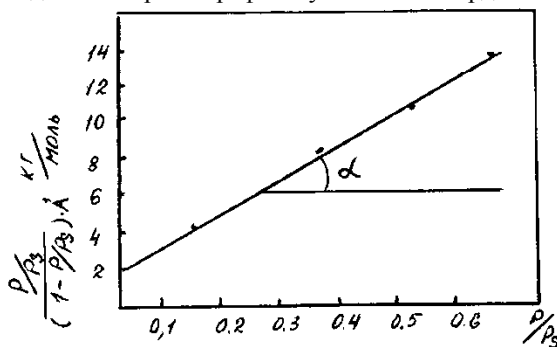


Рис. 2.3. К определению постоянных в уравнении БЭТ

Численное значение отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой, равно 1,18; значение тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс $\operatorname{tg} \alpha = 18,25$.

Для нахождения A_{∞} и C в уравнении БЭТ составляем систему двух уравнений с неизвестными A_{∞} и C :

$$\begin{cases} \frac{1}{A_{\infty} \cdot c} = 1,18; \\ \frac{C-1}{A_{\infty} \cdot c} = 18,25. \end{cases}$$

Решая эту систему, определяем $A_{\infty} = 0,051$ моль/кг и $C = 16,45$.

Удельную поверхность адсорбента находим по соотношению

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0 = 0,051 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 49 \cdot 10^{-20} = 15,04 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Примечание. Более точные значения постоянных в уравнении БЭТ можно найти, если использовать для определения отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, и углового коэффициента прямой метод наименьших квадратов. Для их расчета обычно используют стандартные программы для ЭВМ. Так, в нашей задаче такой расчет дал

$$\begin{cases} \frac{1}{A_{\infty} \cdot c} = 1,253; \\ \frac{C-1}{A_{\infty} \cdot c} = 15,71. \end{cases}$$

Откуда $A_{\infty} = 0,0489$ моль/кг, $C = 13,65$. Величина $S_{\text{уд}} = 14,41 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Задача 2

При введении 1 г активного угля в 100 мл водного раствора метиленового голубого концентрация красителя изменилась от начальной $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л до равновесной $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а при добавлении 2 г угля к такому же исходному раствору равновесная концентрация составила $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Считая, что адсорбция описывается уравнением Ленгмюра, рассчитайте удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ угля. Площадь, занимаемая молекулой красителя на поверхности, равна $0,65 \text{ нм}^2$.

Решение. Величина адсорбции A определяется как разность между количеством красителя в растворе до и после адсорбции в расчете на единицу массы адсорбента m :

$$A = (n_{исх} - n_{равн})/m.$$

Количество растворенного вещества n равно произведению концентрации раствора c на объем раствора V :

$$n = cV.$$

Следовательно, для первого и второго опытов величины адсорбции соответственно равны

$$A_1 = \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 - 6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{1} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г};$$

$$A_2 = \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 - 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{2} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}.$$

В линейной форме уравнение Ленгмюра для первого и второго опытов можно записать так:

$$1) \frac{c_1}{A_1} = \frac{1}{KA_\infty} + \frac{c_1}{A_\infty};$$

$$2) \frac{c_2}{A_2} = \frac{1}{KA_\infty} + \frac{c_2}{A_\infty}.$$

Вычитая второе уравнение из первого, имеем

$$\frac{c_1}{A_1} - \frac{c_2}{A_2} = \frac{c_1 - c_2}{A_\infty}.$$

После подстановки численных значений A и C получаем

$$\frac{6 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-6}} - \frac{4 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-6}} = \frac{6 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}}{A_\infty}.$$

Отсюда $A_\infty = 12 \cdot 10^{-6}$ моль/г.

Удельная поверхность адсорбента равна

$$S_{уд} = A_\infty \cdot N_a \cdot S_0 = 12 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,65 \cdot 10^{-18} = 4,69 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Задача 3

По данным, характеризующим поверхностное натяжение водного раствора додециламмония при различных концентрациях при 293 К, рассчитать и построить изотерму адсорбции.

$c_B \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	1,4	1,6
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,7	64,0	58,5	50,5	41,0	36	35

Решение. В соответствии с данными задачи построим график зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества, т. е. $\sigma = f(c_B)$ (рис. 2.4).

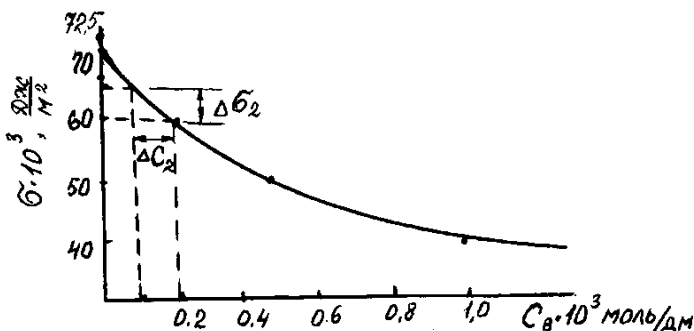


Рис. 2.4. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для водного раствора додециламмония при 293 К

Величину адсорбции Γ будем рассчитывать по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Чтобы воспользоваться этим уравнением поступим следующим образом. Разобьем весь интервал изученных концентрации $0 - 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ на 8 частей: (0–0,1; 0,1–0,2; 0,2–0,4; 0,4–0,6; 0,6–0,8; 0,8–1,0; 1,0–1,2; 1,2–1,6) $\cdot 10^{-3}$ моль/дм³. С достаточной точностью можно

полагать, что в пределах каждого из этих интервалов $\frac{d\sigma}{dc} \approx \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta c_i}$,

а величина концентрации раствора соответствует значению средней концентрации в этом частном интервале. Например, для второго частного интервала (0,1–0,2) имеем (см. рис. 2.4) $\Delta\sigma_2 = -5,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $\Delta c_2 = 0,1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, а $c_2 = 0,15 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Следовательно, по уравнению Гиббса

$$\Gamma_{c_2} = -\frac{0,15 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 293} \cdot \frac{-5,5 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 10^{-3}} = 3,39 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Аналогично рассчитываются величины адсорбции и при других концентрациях. Полученные значения Γ_i приведены ниже.

Интервал концентраций	0-0,1	0,1-0,2	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,6
$c_i \cdot 10^3, \text{моль/дм}^3$	0,05	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4
$\Gamma_i \cdot 10^6 \text{ моль/м}^2$	1,6	3,4	4,2	5,3	5,7	5,7	6,0	6,2

По значениям $\Gamma_i - c_i$ строим изотерму адсорбции (рис. 2.5).

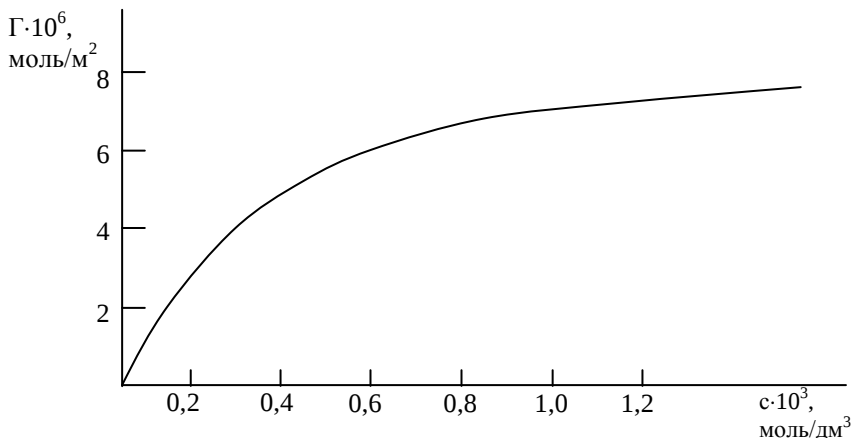


Рис. 2.5. Изотерма адсорбции додециламмония на границе раствор – воздух при 293 К

Задача 4

Полистирольный катионит в H^+ -форме в количестве $m = 1$ г внесли в раствор хлорида калия с исходной концентрацией $c_0 = 100$ экв/м³ объемом V , мл. Смесь выдержали до равновесного состояния. Рассчитайте равновесную концентрацию калия в ионите, если константа ионного обмена равна $K_{K^+/H^+} = 2,5$, а полная обменная емкость катионита ПОЕ = 5 экв/кг.

Решение. Для реакции ионного обмена



Константа равновесия равна

$$K_{K^+/H^+} = \frac{[\bar{K}^+] \cdot [H^+]}{[K^+] \cdot [\bar{H}^]}.$$

Здесь $[\bar{K}^+]$, $[\bar{H}^+]$ – концентрация ионов в ионите, $[K^+]$, $[H^+]$ – концентрация ионов в растворе.

Обозначим искомую концентрацию $[\bar{K}^+]$ через x . Так как в смоле ионы H^+ обмениваются на эквивалентное количество ионов K^+ , а суммарное содержание ионов равно ПОЕ, то равновесное содержание ионов H^+ в смоле равно

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

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

$$[H^+] = \frac{[\bar{K}^+]m}{V} = x \frac{m}{V} = \frac{x \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-6}} = 20x.$$

Равновесная концентрация ионов K^+ в растворе

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

(Объем выражен в m^3 , количество – в эквивалентах).

Выражение ионного обмена с учетом полученных выражений для равновесных концентраций ионов запишется в виде

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

После преобразований получаем

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

Решение квадратного уравнения дает $x_1 = 13,6$; $x_2 = 3,06$. Так как ПОЕ составляет 5 экв/кг, то x_1 не имеет смысла. Следовательно, равновесная концентрация ионов K^+ в ионите составляет $[\bar{K}^+] = 3,06$ экв/кг.

Задача 5

Построить кривую капиллярной конденсации и интегральную кривую распределения пор по размерам для активного угля, пользуясь экспериментальными данными капиллярной конденсации паров бензола при 293 К.

$P \cdot 10^{-2}$, Па	19,8	29,9	39,8	59,6	79,7	89,4	98,3
A, моль/кг:							
– Адсорбция	4,5	5,4	6,5	10,2	14,4	17,0	20,0
– Десорбция	4,5	6,0	9,0	13,9	17,5	19,0	20,0

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

Решение. Для расчета интегральной кривой распределения пор по размерам используют кривую десорбции (кривая 2 на рис. 2.2). Радиус пор рассчитываем по уравнению Кельвина (2.10). Объем пор адсорбента V_n , приходящийся на единицу массы адсорбента, заполненных при данном равновесном давлении, находят по уравнению

$$V_n = A \cdot V_M.$$

В качестве примера рассчитаем r и V_n , соответствующих равновесному давлению $29,9 \cdot 10^2$ Па:

$$r^{(2)} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_M}{RT \ln \frac{P_s}{P}} = \frac{2 \cdot 28,9 \cdot 10^{-3} \cdot 89 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 293 \cdot \ln \frac{99,3 \cdot 10^2}{29,9 \cdot 10^2}} = 1,76 \cdot 10^{-9} \text{ м};$$

$$V_n^{(2)} = 5,4 \cdot 89 \cdot 10^{-6} = 5,34 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Совершенно аналогично рассчитывается радиус пор и объемы заполненных пор для других равновесных давлений. Результаты таких расчетов приведены ниже.

$P \cdot 10^{-2}$ Па	19,8	29,9	39,8	59,6	79,7	89,4	98,3
r , нм	1,31	1,76	2,32	4,14	9,59	21,1	211,1
$V_n \cdot 10^5$ м ³ /кг	4,01	5,34	8,01	12,4	15,6	16,9	17,8
$V_n/V_{n \text{ макс}} \cdot 100, \%$	22,5	30,0	45,0	69,6	87,6	94,9	100

Используя значения последней строки ($V_n/V_{n \text{ макс}} \cdot 100$) и второй (r), строим интегральную кривую распределения пор по размерам в координатах $V_n/V_{n \text{ макс}} , \%$ (рис. 2.6).

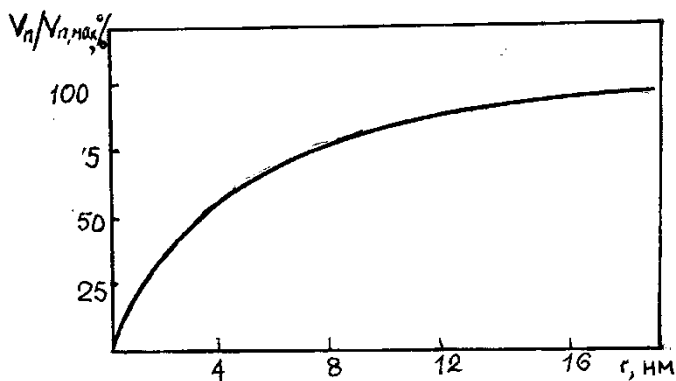


Рис. 2.6. Интегральная кривая распределения радиусов пор по размерам для активного угля

Для построения дифференциальной кривой распределения можно или использовать интегральную кривую, или же воспользоваться данными, полученными при построении интегральной кривой. Дифференциальная кривая строится в координатах $\Delta V_i / \Delta r_i = f(\bar{r}_i)$. Как и в предыдущем случае, удобно вместо ΔV_i использовать $\Delta V_i / V_{\text{макс}}$, выраженное в процентах. Величина $\Delta r_i = r_{i+1} - r_i$; величина $\bar{r}_i$ соответствует середине интервала от r_i до r_{i+1} и равна $\bar{r}_i = \frac{r_{i+1} + r_i}{2}$. Например, для интервала пор

от 1,31 нм до 1,76 нм $\bar{r}_i = \frac{1,76 + 1,31}{2} = 1,54 \text{ нм}$; $\Delta r_2 = 1,76 - 1,31 = 0,45 \text{ нм}$;

$$\frac{\Delta V_2}{V_{\text{макс}} \cdot \Delta r_2} = \frac{30 - 22,5}{0,45} = 16,7 \text{ \% / нм.}$$

Рассчитанные данные для построения дифференциальной кривой приведены ниже.

Δr_i , нм	1,31	0,45	0,56	1,82	5,45	11,51	190
$\bar{r}_i$, нм	0,66	1,54	2,04	3,23	6,87	15,34	116
$\frac{\Delta V_2}{V_{\text{макс}} \cdot \Delta r_i}$, %/нм	17,1	16,7	26,8	13,5	3,28	0,63	0,03

По рассчитанным данным построена дифференциальная кривая распределения (рис. 2.7).

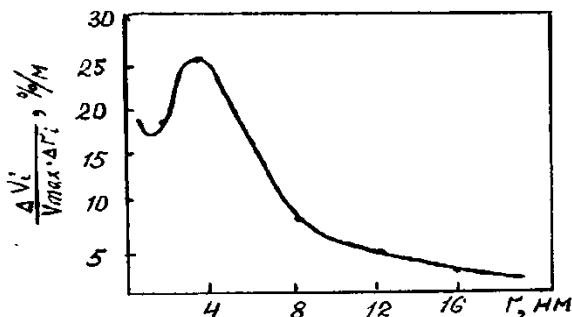


Рис. 2.7. Дифференциальная кривая распределения радиусов пор активного угля по размерам

Задачи к разделу 2

1. Удельная поверхность силикагеля, найденная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляет $4,1 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность силикагеля $2,2 \text{ г}/\text{см}^3$. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля.

2. Ниже приведены данные об адсорбции паров воды макропористым силикагелем.

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

Пользуясь уравнением Ленгмюра, определите предельную емкость силикагеля.

3. При измерении адсорбции газообразного азота на активном угле при $194,4 \text{ К}$ были получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,86	6,12	17,96	33,65	68,89
$A \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{кг}$	5,06	14,27	23,61	32,56	40,83

Значения A даны для азота при нормальных условиях.

Рассчитайте постоянные в уравнении Ленгмюра и удельную поверхность активного угля, принимая плотность газообразного азота равной $1,25 \text{ кг}/\text{м}^3$, а площадь, занимаемую одной молекулой азота на поверхности адсорбента, равной $0,16 \text{ нм}^2$.

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

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

5. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола (варианты I – IV).

I	P/P_s	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
	A, моль/кг	0,348	0,486	0,624	0,724	0,805	0,928	0,13
II	P/P_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44	0,50
	A, моль/кг	0,31	0,593	0,795	0,99	1,21	1,525	1,77
III	P/P_s	0,03	0,07	0,12	0,17	0,24	0,31	0,38
	A, моль/кг	0,196	0,301	0,373	0,423	0,488	0,520	0,625
IV	P/P_s	0,02	0,5	0,11	0,19	0,25	0,30	0,36
	A, моль/кг	0,104	0,196	0,298	0,387	0,443	0,488	0,550

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

6. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота.

P/P_s	0,0288	0,050	0,110	0,136	0,175	0,200
A, моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,22	3,33

Площадь, занимаемая одной молекулой азота в адсорбционном слое, равна $0,16 \text{ нм}^2$.

7. Рассчитайте эффективный диаметр пор силикагеля по экспериментальным данным адсорбции паров бензола на этом адсорбенте при 293 К.

Адсорбция	P/P_s	0,554	0,634	0,763	0,782	0,826	0,882	0,999
	A, моль/кг	1,62	1,88	3,95	4,35	4,90	17,2	19,2
Десорбция	P/P_s	0,948	0,880	0,852	0,810	0,770	0,686	0,610
	A, моль/кг	18,98	18,87	18,70	14,69	7,14	2,67	1,91

Поверхностное натяжение бензола $28,87 \text{ мДж/м}^2$, молярный объем $88,79 \text{ см}^3/\text{моль}$. Постройте интегральную кривую распределения объема пор по их радиусам.

8. Постройте изотермы адсорбции и десорбции, пользуясь экспериментальными данными капиллярной конденсации паров воды в порах активного угля при 293 К (варианты I – III).

I	$P \cdot 10^{-2}$, Па	5,32	10,0	11,3	12,5	14,7	17,3	20,0
	A, моль/кг:							
	– Адсорбция	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0	20,0
	– Десорбция	0,5	2,5	5,0	7,5	15,0	23,0	27,6
II	$P \cdot 10^{-2}$, Па	4,65	9,3	14,0	18,7	20,9	23,3	
	A, моль/кг:							
	– Адсорбция	0,5	1,5	3,5	20,0	24,0	28,5	
	– Десорбция	0,5	1,5	13,0	27,0	28,0	28,5	
III	P/P_s	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
	A, моль/кг:							
	– Адсорбция	6,5	9,0	11,5	14,1	22,5	26,6	30,0
	– Десорбция	7,0	10,3	13,5	16,5	25,0	27,6	30,0

Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по размерам. Мольный объем воды $18 \text{ см}^3/\text{моль}$, давление $P_s = 2338 \text{ Па}$, поверхностное натяжение воды $71,96 \text{ мДж/м}^2$.

9. Величина адсорбции красителя (ПАВ) из раствора может быть использована для оценки удельной поверхности порошков. При введении 1 г активного угля в 100 мл водного раствора метиленового голубого концентрация красителя изменяется от начальной $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л до конечной равновесной $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а при добавлении 2 г угля к такому же исходному раствору равновесная концентрация составила $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Считая, что адсорбция описывается уравнением Ленгмюра, рассчитайте $S_{\text{уд}}$ угля. Площадь, занимаемую молекулой красителя на поверхности, примите равной $0,65 \text{ нм}^2$.

10. Найдите площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое анилина на поверхности его водного раствора с воздухом, если предельная адсорбция анилина составляет $6 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

11. При исследовании адсорбции стеариновой кислоты из ее растворов в н-гексане различных концентраций C на порошке стали получены результаты:

$c \cdot 10^5$, моль/л	1	2	4	7	10	15	20	25
$A \cdot 10^3$, кг/кг	0,786	0,864	1,0	1,17	1,3	1,47	16	1,7

Рассчитайте удельную поверхность порошка стали, принимая площадь 1 молекулы стеариновой кислоты в насыщенном монослое $0,20 \text{ нм}^2$.

12. Рассчитайте по уравнению Ленгмюра адсорбцию пропионовой кислоты из раствора с концентрацией 0,5 моль/л на поверхности раздела раствор – воздух при 298 К, если поверхностное натяжение этого раствора $55,6 \text{ мДж/м}^2$, поверхностное натяжение воды $71,96 \text{ мДж/м}^2$ и константа уравнения Ленгмюра $K=7,73 \text{ л/моль}$.

13. Рассчитайте константы уравнения Шишковского, если поверхностное давление н-валериановой кислоты при 292 К в зависимости от площади поверхности, приходящейся на 1 моль этого вещества, составляет:

$\pi \cdot 10^3$, Н/м	3,5	5,3	7,8	11,0	14,9	19,2	23,6	28,5	33,6
$S_M \cdot 10^{-5}$, $\text{м}^2/\text{моль}$	6,92	4,66	3,49	2,77	2,44	2,27	2,11	2,03	1,89

Раствор н-валериановой кислоты с концентрацией 3 ммоль/л имеет поверхностное давление $4,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

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

Масса угля, г	3,96	3,94	4,00	4,12	4,04	4,00
Концентрация кислоты, ммоль/л:						
– До введения угля	503,0	252,2	126,0	62,8	31,4	15,7
– Равновесная в растворе	434,0	202,	89,9	34,7	11,3	3,33

Покажите, что эти данные удовлетворяют изотерме адсорбции Фрейндлиха. Рассчитайте константы этого уравнения.

15. В 200 мл 0,12 н. раствора NaOH ввели 5 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита в H^+ -форме. После установления равновесия ионного обмена отобрали 50 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 22 мл раствора KOH концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитайте полную обменную емкость анионита.

16. В 150 мл раствора H_2SO_4 с концентрацией 0,110 моль/л ввели 3 г сильноосновного анионита в OH^- -форме. После установления равновесия ионного обмена отобрали 50 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 22 мл раствора KOH концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитайте полную обменную емкость анионита.

17. Полная обменная емкость сухого сульфокатионита КУ –2-8 в Na^+ -форме равна 4,8 моль экв/кг. Определите предельно возможное количество (в граммах) кобальта (II) и бария (II), которое может сорбировать из соответствующих растворов 1 кг исходного ионита.

18. Определите, какое количество (в килограммах) морской воды можно обессолить с помощью хроматографических колонок, содержащих 1 кг катионита и 1 кг анионита, если динамическая обменная емкость каждого ионита равна 3,5 экв/кг. Концентрация солей, преобладающих в воде, % (масс.): NaCl – 2,74, MgCl_2 – 0,33, MgSO_4 – 0,23.

19. Ввели 3 г полистирольного сульфокатионита в H^+ -форме, полная обменная емкость которого 5,12 экв/кг, в 0,2 л водного раствора CsCl исходной концентрации $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определить равновесные концентрации ионов H^+ и Cs^+ в растворе и в ионите, если константа ионообменного равновесия равна $K_{\text{M/H}} = 2,7$.

Контрольные вопросы

1. Что называется адсорбцией и как количественно ее характеризуют?
2. Запишите фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и поясните смысл входящих в него величин.
3. Что такое изотерма, изостера и изопикна адсорбции?
4. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Поясните смысл выражения «мономолекулярная адсорбция». Объясните физический смысл величин, входящих в это уравнение.
5. При каких условиях уравнение адсорбции Ленгмюра переходит в уравнение адсорбции Генри и чем отличаются константы, входящие в эти уравнения?
6. Как по экспериментальным данным рассчитывают константы, входящие в уравнение адсорбции Ленгмюра?
7. Какие термодинамические и геометрические характеристики можно рассчитать, зная постоянные в уравнении Ленгмюра?
8. Запишите уравнение БЭТ, поясните смысл входящих в него величин.
9. Как определяют константы в уравнении БЭТ, при каких условиях это уравнение выполняется?
10. Поясните, как, используя теорию БЭТ, можно найти удельную поверхность адсорбента?
11. Что такое капиллярная конденсация; при каких условиях протекает этот процесс?
12. Как, используя капиллярную конденсацию, устанавливают распределение пор адсорбента по размерам.
13. Поясните, в чем отличие интегральной кривой распределения пор адсорбента по размерам от дифференциальной кривой.
14. Какие уравнения описывают зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от их концентрации? При каких условиях они применимы.
15. Как рассчитать толщину адсорбционного слоя и площадь, занимаемую молекулой ПАВ, зная зависимость поверхностного натяжения от состава раствора.
16. Сформулируйте правило Дюкло – Траубе и поясните его физический смысл. При каких условиях соблюдается это правило?
17. Что такое хроматография? Раскройте физико-химические принципы хроматографического разделения веществ.
18. Что такое ионный обмен и что представляют собой ионообменные адсорбенты? Укажите их классификацию и основные методы получения.
19. Что называют полной и динамической емкостью ионита и как их определяют?
20. Рассмотрите процесс обессоливания воды с помощью катионитов и анионитов.

3. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии приводит в области контакта фаз к разделению зарядов и образованию *двойного электрического слоя* – ДЭС. Он состоит (рис. 3.1) из заряженной поверхности с потенциалом φ_0 и противоположно заряженной части слоя, в которой находятся противоионы. Одна часть противоионов непосредственно примыкает к поверхности, образуя плотный (адсорбционный) слой – слой Гельмгольца. Толщина этой части слоя близка к размеру ионов. Другая часть противоионов под действием теплового движения распространяется вглубь фазы – диффузный слой (слой Гуи). Толщина этой части ДЭС зависит от многих факторов – температуры, концентрации электролита в растворе, природы ионов и др. Концентрация противоионов в слое Гуи убывает по мере удаления от поверхности контакта фаз по закону Больцмана. В плотной части ДЭС электрический потенциал изменяется с расстоянием как в плоском конденсаторе – линейно. В диффузной части (при небольших значениях потенциала) эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$\varphi = \varphi_s \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (3.1)$$

где φ_s – потенциал диффузного слоя; x – расстояние от начала диффузной части ДЭС; λ – толщина диффузной части слоя.

За толщину диффузной части ДЭС λ принято считать расстояние отсчитываемое от твердой поверхности, на котором потенциал уменьшается в e раз. Эта величина может быть рассчитана по уравнению

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I}}, \quad (3.2)$$

где ε_0 – электрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость среды; F – постоянная Фарадея; I – ионная сила раствора, равная $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$; C_i – концентрация иона; z_i – заряд иона.

Электрокинетические явления, наблюдаемые в дисперсных системах, представляют либо перемещение фаз друг относительно друга под действием электрического поля (электроосмос и электрофорез), либо возникновение разности потенциалов в направлении относительного движения фаз. Механическое движение дисперсной фазы относительно

дисперсионной среды (седиментация) вызывает возникновение электрической разности потенциалов – *потенциал седиментации, потенциал оседания*. При движении дисперсионной среды относительно дисперсной фазы возникает в направлении движения фаз электрический потенциал – *потенциал течения*. Эти явления позволяют экспериментально определить *электрокинетический потенциал ξ* , называемый также *дзета-потенциалом*. Он определяется как потенциал границы скольжения фаз, отсчитываемый от уровня в глубине жидкой фазы, где электрический потенциал условно принят за нуль (см. рис. 3.1).

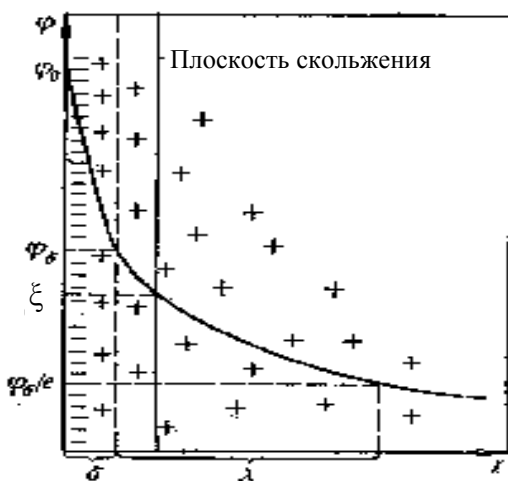


Рис. 3.1. Двойной электрический слой и изменение в нем потенциала

Наибольшее практическое значение из упомянутых четырех электрокинетических явлений получили электрофорез и электроосмос.

Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля. В теории электрофореза движение частиц рассматривается как результат действия на ее поверхностный заряд электрической силы и силы сопротивления движению со стороны дисперсионной среды. В первом приближении скорость перемещения частицы U в электрическом поле с напряженностью E определяется соотношением

$$U = \frac{\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{\eta}, \quad (3.3)$$

где η – вязкость среды.

Более детальное рассмотрение этого явления учитывает размеры частиц, а также тормозящее влияние встречного потока противоионов и деформацию ДЭС.

Электроосмос – это движение жидкости (дисперсионной среды) относительно неподвижной дисперсной фазы (капиллярно-пористых материалов, диафрагм) под действием внешнего электрического поля.

Если радиус капилляров велик по сравнению с толщиной ДЭС у поверхности твердой фазы, то согласно теории этого явления скорость движения жидкости в капиллярах равна

$$U = \frac{\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{\eta}. \quad (3.4)$$

Соотношения (3.3) и (3.4) идентичны. Для практических расчетов более удобно использовать соотношение, в которое входят величины, непосредственно измеряемые на опыте. При электроосмосе это сила тока I и объемная скорость жидкости, прошедшей через капиллярно-пористое тело V . Дзета-потенциал при этом рассчитывают по уравнению

$$\xi = \frac{\eta \cdot \chi \cdot V}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (3.5)$$

где χ – удельная электропроводность среды.

В тонких капиллярах электрическая проводимость жидкости заметно возрастает за счет повышения концентрации ионов вблизи твердой поверхности (в пределах ДЭС). Эту добавочную электропроводимость называют поверхностной проводимостью χ_s . Удельная электропроводимость раствора в порах χ (формула (3.5)) складывается из объемной χ_v и поверхностной χ_s , т. е.

$$\chi = \chi_s + \chi_v. \quad (3.6)$$

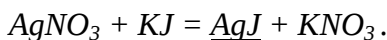
Методика определения χ для этого случая разобрана в задаче 3 (см. ниже).

3.1. Строение мицеллы

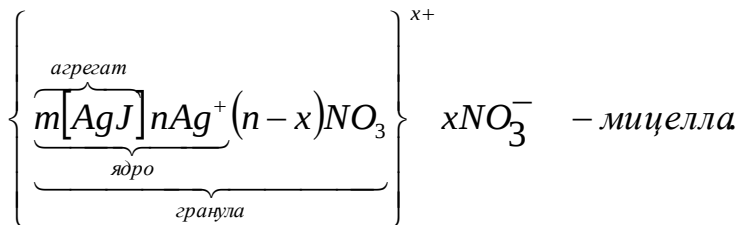
В дисперсных системах двойной электрический слой возникает на поверхности дисперсной фазы. Частицу дисперсной фазы вместе с ДЭС называют *мицеллой*. Строение мицеллы удобно изображать с помощью

формул, отражающих состав и строение ДЭС. Внутреннюю часть мицеллы составляет *агрегат* основного вещества. На поверхности агрегата располагаются потенциалопределяющие ионы. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет ядро частицы. Ядро с противоионами плотной части ДЭС образует *гранулу*. Гранулу окружают противоионы ДЭС, образующие диффузную часть слоя.

Мицелла – электронейтральна, гранула – заряжена. Если частица дисперсной фазы перемещается под действием внешних сил в дисперсионной среде, то происходит разрыв мицеллы по поверхности скольжения (поверхность АВ на рис. 3.1). Такая *частица* заряжена. Пусть частицы дисперсной фазы образовались за счет взаимодействия раствора нитрата серебра, взятого в некотором избытке, и иодида калия:



Агрегат частицы составляет малорастворимый иодид серебра. На его поверхности адсорбируются ионы серебра, т.к. они находятся в растворе и входят в состав агрегата (правило Пескова – Фаянса). Эти ионы – *потенциалопределяющие*, вместе с агрегатом они образуют ядро мицеллы. Противоионами, частично входящими в плотную часть ДЭС, а частично в диффузную, будут нитрат-ионы. Строение мицеллы изобразим в этом случае схемой



Частица заряжена положительно и будет перемещаться к катоду. Если в избытке взят иодид калия, то заряд частицы отрицательный, т.к. потенциалопределяющими ионами будут отрицательно заряженные иодид-ионы. Сказанное не исчерпывает всех особенностей строения мицелл гидрофобных систем. Другие возможные случаи изложены в соответствующих руководствах [1–3].

Примеры решения задач

Задача 1

Рассчитать толщину диффузного ионного слоя λ на поверхности пластинки, помещенной в раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л KCl и

10^{-4} Ba(NO₃)₂ моль/л (индифферентные электролиты). Диэлектрическая постоянная среды 77, температура 300 К.

Решение. Толщину диффузного ионного слоя находим по уравнению (3.2):

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I}}.$$

Ионную силу раствора I рассчитываем по соотношению

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2,$$

где c_i – концентрация иона, моль/м³; z_i – заряд иона.

Концентрация электролитов

$$c_{KCl} = 10^{-5} \cdot 10^3 = 10^{-2} \text{ моль/м}^3;$$

$$c_{Ba(NO_3)_2} = 10^{-4} \cdot 10^3 = 10^{-1} \text{ моль/м}^3.$$

Ионная сила

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (c_K^+ + c_{Cl}^- + c_{Ba}^{2+} + c_{NO_3}^-) = \\ &= \frac{1}{2} (10^{-2} + 10^{-2} + 10^{-1} + 2 \cdot 10^{-1}) = 0,26. \end{aligned}$$

Толщина диффузного слоя

$$\lambda = \sqrt{\frac{77 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 300}{2 \cdot 96500^2 \cdot 0,26}} = 19 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 19 \text{ нм}.$$

Задача 2

Рассчитайте электрофоретическую скорость движения частиц золя As₂S₃ по следующим данным: ξ – потенциал частиц 42,3 мВ, расстояние между электродами $l = 0,4$ м, разность потенциалов 149 В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 80,1$.

Решение. Электрофоретическую скорость движения частиц рассчитываем по уравнению (3.3):

$$U = \frac{\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{\eta}.$$

Напряженность внешнего электрического поля

$$E = V / L.$$

С учетом этого

$$U = \frac{\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot V}{\eta \cdot l}.$$

Подставив данные задачи, получим

$$U = \frac{42,3 \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-2} \cdot 149}{0,4 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}.$$

Задача 3

Рассчитайте ξ -потенциал на границе водный раствор – пористая стеклянная мембрана по данным электроосмоса: сила тока $I = 10^{-3}$ А; за 60 с перенеслось через мембрану 0,63 мл раствора, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Па·с, $\varepsilon = 80,1$. Электрическое сопротивление мембраны с дисперсионной средой $R_1 = 4500$ Ом, а сопротивление мембраны, заполненной 0,1М раствором KCl $R_2 = 59$ Ом. Удельная электропроводность 0,1М раствора KCl $X_{\text{KCl}} = 1,167 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, удельная проводимость исследуемого раствора $\chi_v = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-2}$.

Решение. Дзета-потенциал рассчитывается по уравнению (3.5)

$$\xi = \frac{\eta \cdot \chi \cdot V}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}.$$

Объемная скорость электроосмоса V в соответствии с условием задачи равна

$$V = 0,63 \cdot 10^{-6} / 60 = 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Так как удельная электропроводность раствора χ в порах мембраны равна сумме объемной и поверхностной электропроводностей, т.е.

$$\chi = \chi_v + \chi_s,$$

то необходимо или найти X_v и X_s , или же определить эту сумму. Сопротивление мембраны

$$R = K / (X_v + X_s) = K / X,$$

где K – постоянная мембраны.

Если мембрана заполнена раствором KCl с достаточно высокой проводимостью, то $\chi_v \gg \chi_s$. Следовательно, при заполнении пор 0,1M раствором KCl постоянная К равна

$$K = X_{KCl} \cdot R_2 = 1,167 \cdot 59 = 68,26 \text{ м}^{-1}.$$

Определим X:

$$X = K / R_1 = 68,26 / 4500 = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Рассчитаем ξ -потенциал:

$$\xi = \frac{1,05 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot 1,35 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,067 \text{ В}.$$

Проведем расчет ξ -потенциала без учета поверхностной проводимости. Для этого используем значение электропроводности исследуемого раствора χ_v :

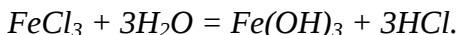
$$\xi' = \frac{1,05 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot 1,26 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,062 \text{ В}.$$

Результаты обоих расчетов близки по значениям.

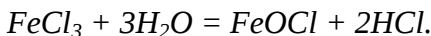
Задача 4

Золь гидроксида железа получен за счет гидролиза раствора хлорного железа при его нагревании. Частицы дисперсной фазы в электрическом поле перемещаются к катоду. Составьте формулу мицеллы.

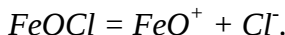
Решение. При гидролизе FeCl_3 при нагревании идет реакция



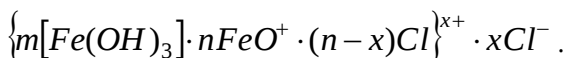
Частично образуется основная соль FeOCl



Последняя диссоциирует по схеме



Учитывая, что золь положительный, можно полагать, что потенциалоопределяющими ионами будут ионы FeO^+ (правило Пескова – Фаянса), а противоионами – ионы Cl^- . Составляем формулу мицеллы:



Задачи к разделу 3

1. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ на поверхности твердой пластинки, помещенной в водные растворы с содержанием индифферентного электролита KCl, моль/л: а) $1 \cdot 10^{-5}$; б) $1 \cdot 10^{-3}$; в) $1 \cdot 10^{-1}$. Относительную диэлектрическую проницаемость растворов при 298 К примите равной 78,5. Постройте график зависимости φ/φ_0 от расстояния, которое изменяется от λ до 5λ .

2. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ на поверхности пластинки при 300 К в водном растворе, 1 л которого содержит 0,05 г NaCl и 0,01 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (индифферентные электролиты). Относительная диэлектрическая проницаемость раствора равна 76,5. Во сколько раз изменится λ , если раствор разбавить чистой водой в 4 раза?

3. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ частиц дисперсной фазы при 293 К в водных растворах, содержащих $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л одного из следующих электролитов: NaCl, CaCl_2 , MgSO_4 . Считая, что относительная диэлектрическая проницаемость растворов линейно изменяется от 87,8 до 69,7 при повышении температуры от 273 до 323 К, постройте зависимость λ от T для раствора NaCl.

4. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности кварца по данным, полученным при исследовании электроосмотического переноса жидкости через кварцевую мембрану: сила тока $2 \cdot 10^{-3}$ А, объемная скорость раствора KCl, переносимого через мембрану, 0,02 мл/с, удельная электропроводимость раствора $1,2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

5. Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе раздела фаз кварц–водный раствор KCl по следующим данным электроосмоса: сила тока $2 \cdot 10^{-3}$ А, время переноса 0,1 мл раствора 110 с, удельная электропроводимость раствора $6,2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

6. Рассчитайте объем раствора, перенесенный через мембрану из корунда за 1 ч в результате электроосмоса слабого раствора электролита по действием ЭДС 100 В. Электрокинетический потенциал поверхности корунда 0,08 В, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, электрическое сопротивление мембраны с этим раствором $R_1 = 3900$ Ом. Для определения удельной электропроводности раствора, включающей поправку на поверхностную проводимость, было измерено электрическое сопротивление мембраны в 0,1 н. растворе KCl, которое оказалось равным $R_2 = 41,0$ Ом. Удельная электропроводность 0,1 н. раствора KCl равна $1,167$ См·м⁻¹. Рассчитайте расход электроэнергии, необходимый для переноса 1 м³ раствора.

7. Рассчитайте электрофоретическую скорость передвижения частиц золя трисульфида мышьяка по следующим данным: ζ -потенциал частиц – 42,3 мВ, расстояние между электродами 0,4 м, внешняя разность потенциала 149 В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80.

8. Определите ζ -потенциал корундовой мембраны по результатам электроосмоса растворов KCl.

c_{KCl} , моль/л	0,01	0,02	0,10	0,50
$\chi_{\text{об}}$, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	0,128	0,250	1,167	5,55
R, Ом	565	520	340	71,6
$I \cdot 10^3$, А	10	26	30	50
$v \cdot 10^3$, мл/с	0,780	0,628	0,730	0,185
R – сопротивление мембраны, заполненной соответствующим раствором KCl				

Относительная диэлектрическая проницаемость растворов 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура 293 К. Для всех растворов рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ и сопоставьте характер изменения ζ -потенциала и λ при увеличении концентрации KCl.

9. Рассчитайте ζ -потенциал поверхности частиц бентонитовой глины по результатам электрофореза при следующих условиях: расстояние между электродами 25 см, напряжение 100 В, за 15 мин частицы перемещаются на 6 мм к аноду, относительная диэлектрическая проницаемость среды 78,2 (при 298 К), вязкость $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

10. Частицы аэросила SiO_2 в водной среде при pH = 6,2 имеют электрокинетический потенциал, равный $-34,7 \cdot 10^{-3}$ В. На какое расстояние и какому электроду сместятся частицы за 30 мин, если напряжение в приборе для электрофореза 110 В, расстояние между электродами 25 см, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

11. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц корунда в водном растворе по следующим данным: скорость электроосмоса через корундовую мембрану 0,02 мл/с, удельная электропроводность раствора $1,2 \cdot 10^{-2}$ $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, поверхностная проводимость $2 \cdot 10^{-2}$ $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость раствора $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, сила тока при осмосе $1,5 \cdot 10^{-2}$ А, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

12. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц кварцевого стекла, а также толщину диффузного ионного слоя, если скорости передвижения этих частиц в водных растворах NaCl концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ и $67 \cdot 10^{-3}$ моль/л равны соответственно 2,2 и 0,4 мкм/с при постоянной напря-

женности электрического поля 100 В/м. Вязкость растворов $1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 82, температура 288 К.

13. Рассчитайте электрокинетический потенциал по экспериментальным данным электрофореза золя гидроксида кремния в растворах $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

$c_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}$, моль/л	0	1	3,6	15,0
Электрофоретическая подвижность $u_0 \cdot 10^9$, $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$	25	19	11	6,5

Относительная диэлектрическая проницаемость 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, дисперсная фаза перемещается к аноду. Постройте графическую зависимость ζ -потенциала от концентрации $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Объясните полученную зависимость.

14. Пользуясь экспериментальными данными электроосмоса, показать, как графически меняется величина ζ -потенциала на кварцевой мембране с увеличением концентрации раствора KCl.

Концентрация KCl, кмоль/м ³	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Удельная электропроводность среды κ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	1,05
Объемная скорость $v \cdot 10^9$, м ³ /с	$25 \cdot 10^{-8}$	$17,5 \cdot 10^{-8}$	$14,0 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Сила тока I, А	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$c \cdot 10^{-3}$, моль/м ³	0,05	0,1	0,5	1,0
$\kappa_v \cdot 10^2$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	1,0	2,06	2,24	6,0
$U_{\text{теч}} \cdot 10^3$, В	10,1	8,5	7,0	3,1
α	3,25	1,5	1,3	1,05

Вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м², диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

15. Построить кривую зависимости величины ζ -потенциала от диаметра пор капилляров кварцевой диафрагмы, пользуясь следующими экспериментальными данными электроосмоса (без поправки на поверхностную проводимость).

Диаметр пор $\alpha \cdot 10^6$, м	3,0	35,0	70	150
Объемная скорость $v \cdot 10^9$, м ³ /с	0,12	0,24	0,34	0,37

Сила тока $I = 0,32 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электропроводность среды $\kappa = 1,6 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м², диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

16. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по данным электрофореза: внешняя ЭДС 170 В, расстояние между электродами 0,45 м, смещение границы золя к катоду составило 12 мм за 30 мин. При температуре опыта, равной 298 К, вязкость дисперсионной (водной) среды $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с и относительная диэлектрическая проницаемость 78,2.

17. Построить кривую зависимости величины ζ -потенциала на границе кварцевая мембрана – раствор KCl в зависимости от диаметра пор мембраны. При электроосмосе получены следующие экспериментальные данные (без поправки на поверхностную проводимость):

Диаметр пор $\alpha \cdot 10^6$, м	2,0	5,0	10,0	25,0
Объемная скорость $v \cdot 10^9$, м ³ /с	9,5	18,7	27,3	35,5

Сила тока $I = 2 \cdot 10^{-5}$ А, удельная электропроводимость среды $\kappa = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·м⁻¹, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м², диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

18. Рассчитать ζ -потенциал и построить график зависимости от диаметра пор кварцевой диафрагмы в растворе хлорида калия без учета поверхностной проводимости и с учетом ее по следующим данным:

$d \cdot 10^6$, м	3	10	25	50	100	150
$v \cdot 10^8$, м ³ /с	1,2	1,5	2,0	2,8	3,5	3,6
$\kappa_s \cdot 10^2$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	3,22	2,25	1,32	0,52	0,12	0,075

$\kappa_v = 1,5 \cdot 10^{-2}$, Ом⁻¹·м⁻¹; $I = 2 \cdot 10^{-2}$ А; $\epsilon = 81$; $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

19. Построить графики зависимости ζ -потенциала от диаметра пор кварцевой диафрагмы без учета поправки на поверхностную проводимость и с учетом ее по следующим данным:

$d \cdot 10^6$, м	3,0	35,0	70,0	150
$v \cdot 10^8$, м ³ /с	1,2	2,4	3,4	3,7
$\kappa_s \cdot 10^2$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	3,1	2,08	1,08	1,01

$\kappa_v = 1,6 \cdot 10^{-2}$, Ом⁻¹·м⁻¹; $I = 3,2 \cdot 10^{-2}$ А; $\epsilon = 81$; $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

20. Записать формулу мицеллы, если золь получен при сливании 100 мл 10^{-4} М раствора AgNO_3 и 80 мл $1,5 \cdot 10^{-4}$ М KJ. К какому электроду будет перемещаться частица полученного золя.

21. Записать формулу мицеллы, если золь получен при гидролизе (при нагревании) хлорида алюминия. Записать реакцию гидролиза и указать направление движения частицы золя.

22. Золь сульфида мышьяка (III) получен при взаимодействии мышьяковистой кислоты и сероводорода. Записать формулу мицеллы и реакцию получения золя (золь отрицательный).

Контрольные вопросы

1. Что такое двойной электрический слой (ДЭС)? Укажите основные причины его образования.

2. Охарактеризуйте основные механизмы возникновения ДЭС. Приведите схему строения ДЭС.

3. Как меняется потенциал с расстоянием от поверхности в плотной и диффузной части ДЭС?

4. Что понимают под толщиной диффузной части ДЭС? Как эта величина связана с концентрацией электролита, природой ионов и другими факторами?

5. Что называют электрокинетическим потенциалом? Укажите основные факторы, влияющие на его величину.

6. Перечислите известные вам электрокинетические явления и укажите основные факторы, от которых они зависят.

7. Что называют электрофорезом? Укажите основные области его применения.

8. Охарактеризуйте электроосмос и укажите области применения этого явления.

9. Что такое потенциал течения, от каких факторов он зависит?

10. Что называют потенциалом оседания (седиментации)?

11. Что представляет релаксационный эффект, электрофоретическое торможение и поверхностная проводимость? В каких случаях их необходимо учитывать при расчетах ξ -потенциала.

12. Приведите формулу мицеллы иодида серебра, если золь был получен: а) с использованием избытка иодида калия; б) с использованием избытка нитрата серебра.

4. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

К молекулярно-кинетическим (коллигативным) свойствам относят те, которые определяются движением частиц и их числом в единице объема. К ним относятся: осмотическое давление, диффузия, давление пара, температура замерзания и кипения растворов. Эти свойства характерны для истинных растворов, но они присущи и коллоидным растворам. Более того, движение коллоидных частиц удается наблюдать непосредственно (броуновское движение). В рамках молекулярно-кинетической теории рассматриваются, кроме указанных выше свойств, также седиментация и седиментационно-диффузионное равновесие, которые имеют большое практическое и теоретическое значение. Фундаментальные работы в этой области выполнены рядом выдающихся ученых (А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Г. Сведберг, Ж. Перрен и др.), которые окончательно доказали справедливость молекулярных представлений и позволили рассчитать важнейшую физическую постоянную – *постоянную Авогадро* N_A . В современной коллоидной химии молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем используются для изучения их строения, анализа дисперсности и распределения дисперсной фазы по размерам частиц.

4.1. Броуновское движение и диффузия в коллоидных системах

В 1828 году английский ботаник Р. Броун, наблюдая за частицами пыльцы растений, взвешенных в воде, обнаружил, что они находятся в непрерывном движении. Теория этого явления, получившего название «броуновское движение», была создана А. Эйнштейном и М. Смолуховским на основе молекулярных представлений. Тепловое движение молекул дисперсионной среды сопровождается ударами молекул о поверхность частиц дисперсной фазы и приводит к смещению последних. Поэтому частицы дисперсной фазы с размером порядка 10^{-9} м подобно молекулам совершают тепловое хаотическое движение и участвуют в диффузии, подчиняясь тем же законам, что и молекулы в молекулярных растворах. Частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах меняют направление своего движения до 10^{20} раз в секунду. Поэтому в реальном эксперименте наблюдают некоторые усредненные траектории, описывающие последовательное положение частиц через определенный промежуток времени. Сдвигом частицы X_i называют проекцию пути частицы на выбранную ось за время Δt . Характеристикой интенсивности теплового движения частиц дисперсной фазы является средний сдвиг $\bar{X}$.

$$\overline{X} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}}, \quad (4.1)$$

где n – число наблюдений положения частицы.

Для сферических частиц радиуса r Эйнштейн установил связь между величиной среднего сдвига $\overline{X}$ и коэффициентом диффузии D :

$$\overline{X}^2 = 2D\tau; \quad (4.2)$$

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}, \quad (4.3)$$

где η – вязкость среды; τ – время наблюдения.

Из (4.1) и (4.2) получается связь между D и $\overline{X}$.

Для систем с неравномерным распределением частиц по объему системы имеет место направленное движение частиц в сторону меньших концентраций – диффузия. Диффузией называют самопроизвольный процесс выравнивания концентрации молекул и частиц, протекающий под влиянием теплового движения. В соответствии с первым законом Фика, скорость диффузии V_d определяется соотношением

$$V_d = \frac{dm}{d\tau} = -D \cdot S \frac{dn}{dx},$$

где $\frac{dm}{d\tau}$ – масса вещества, продиффундировавшего в единицу времени в

направлении X , перпендикулярном площади S ; $\frac{dn}{dx}$ – градиент концентрации молекул или частиц в направлении диффузии; D – коэффициент диффузии.

4.2. Седиментация и седиментационный анализ

В микрогетерогенных и грубодисперсных системах, частицы которых вследствие большой массы не принимают участия в тепловом (броуновском) движении, происходит седиментация. *Седиментация* – это процесс оседания частиц дисперсной фазы в гравитационном поле, если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды; если их плот-

ности меньше, то идет всплывание. Если движение потока частиц ламинарное и может быть описано законом Стокса, то скорость оседания (всплывания) U в гравитационном поле связана с размерами частицы r соотношением

$$U_{\text{сед}} = \frac{2 \cdot n \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_0)}{9 \cdot \eta}, \quad (4.4)$$

где ρ и ρ_0 – плотность частиц и дисперсионной среды; g – ускорение свободного падения; η – вязкость среды.

Способность частиц к седиментации определяет константа седиментации, которая для сферических частиц равна

$$S_{\text{сед}} = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_0)}{9 \cdot \eta}. \quad (4.5)$$

Из уравнения (4.4) можно выразить радиус частиц

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot H}{2 \cdot q \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \tau}}, \quad (4.6)$$

где H – высота оседания, $U_{\text{сед}} = \frac{H}{\tau}$ (τ – время оседания).

Величина $\sqrt{\frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot q \cdot (\rho - \rho_0)}}$ = K – постоянная, не зависящая от размера частиц. Следовательно,

$$r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}. \quad (4.7)$$

За счет применения центрифуги можно существенно ускорить процесс седиментации и использовать его для определения размера крупных молекул и коллоидных частиц. Скорость перемещения частиц в центробежном поле зависит от положения частицы относительно центра вращения:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot \tau}{9 \cdot \eta}, \quad (4.8)$$

где w – угловая скорость вращения ротора; x_0 – начальное положение частицы относительно центра вращения; x – то же через время τ .

Соотношения (4.5) и (4.6) являются основными в седиментационном анализе, который является одним из наиболее простых и доступных методов дисперсионного анализа, устанавливающего распределение частиц дисперсной фазы по размерам. Существует ряд разновидностей седиментационного анализа. В методе непрерывного взвешивания определяют вес осадка, который накапливается при седиментации на какой-либо поверхности. Результаты представляются в виде седиментационной кривой в координатах «вес осадка – время» (рис. 4.1).

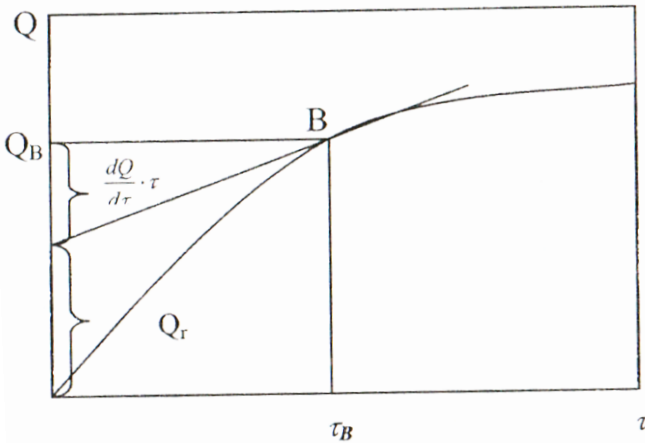


Рис. 4.1. Седиментационная кривая в координатах «вес осадка Q – время τ »

Уравнение седиментационной кривой можно записать в виде

$$Q = Q_r + \left(\frac{dQ}{d\tau} \right) \cdot \tau, \quad (4.9)$$

где Q_r – вес всех фракций, полностью выпавших к моменту τ_i .

Второй член в правой части уравнения (4.9) представляет вес фракций, осевших не полностью и имеющих размеры менее r . Значения этих слагаемых можно получить, проведя касательную к любой точке кривой (см. рис. 4.1).

Экспериментальные данные обрабатываются графическими или аналитическими методами и обычно представляются в виде интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам. Первая (интегральная) кривая представляет зависимость относительного количества порошка Q (обычно в процентах к общему весу), состоящего из частиц с радиусом r и выше, как функция r (рис. 4.2). Кривая позволяет непосредственно определять процентное содержание фракций. Например, точка A на кривой показывает, что фракций с размером частиц r_1 и выше в системе Q_1 %. Фракций с размерами частиц от r_1 до r_2 в системе будет $(Q_1 - Q_2)$ %.

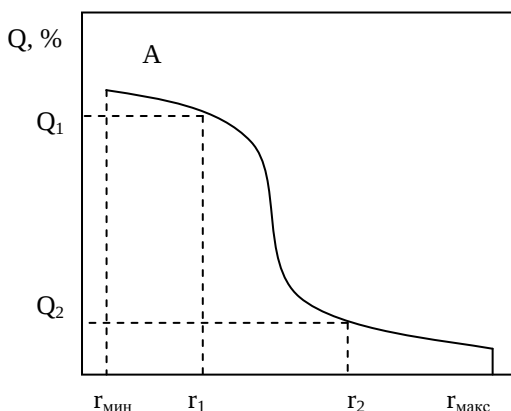


Рис. 4.2 Интегральная кривая седиментации:

$r_{\min}$ — минимальный размер частиц;

$r_{\max}$ — максимальный размер частиц

Дифференциальная кривая распределения более наглядно передает распределение частиц по размерам. Она строится как зависимость $F_{(r)} = \Delta Q / \Delta r$ (в пределе dQ/dr) от радиуса частиц. Для построения графика функции $F_{(r)}$ можно использовать интегральную кривую, определяя приращение ΔQ для серии фракций Δr . Полученное значение $F_{(r)}$ относят к среднему для данной фракции радиусу. Дифференциальную кривую можно построить непосредственно из кривой седиментации, определяя ΔQ как отрезки, отсекаемые соседними касательными на оси ординат. Для нахождения $\Delta r_1 = r_2 - r_1$ нужно определить радиусы частиц, осевших

к моментам τ_1 и τ_2 . Подробнее о методах построения кривых распределения см. [1, 2], а также пример (задача 4).

4.3. Седиментационно-диффузионное равновесие

В гравитационном поле частицы дисперсной фазы всплывают или оседают в зависимости от соотношения плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Вследствие этого в системе возникает градиент концентрации по высоте, что приводит к диффузии частиц в сторону меньших концентраций, т.е. в обратном седиментации направлении. Сравнивая скорости этих противоположно направленных процессов, можно установить, какой из них преобладает. Если частицы дисперсной фазы способны участвовать в тепловом движении, то в системе, в конечном счете, установится седиментационно-диффузионное равновесие, которое характеризуется закономерным распределением частиц по высоте.

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgH}{KT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, \quad (4.10)$$

где n и n_0 – число частиц на исходном уровне и на высоте H ; m – масса частицы; K – постоянная Больцмана; ρ и ρ_0 – плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды; g – ускорение свободного падения.

Седиментационно-диффузионное равновесие устанавливается в том случае, если размеры частиц дисперсной фазы находятся в пределах 10^{-7} – 10^{-9} м. Для грубодисперсных и отчасти микрогетерогенных систем ($r > 10^{-6}$ м) указанное равновесие не устанавливается, т.к. седиментация существенно преобладает над тепловым движением. Для частиц с $r < 10^{-9}$ м картина обратная и в обычных случаях такие частицы (молекулы, ионы) практически равномерно распределены по высоте и о седиментационно-диффузионном равновесии говорить нет смысла. Способность системы сохранять постоянное во времени распределение частиц по высоте характеризует их седиментационную (кинетическую) устойчивость. Следовательно, коллоидные растворы седиментационно устойчивы, грубодисперсные системы (суспензии и др.) – седиментационно неустойчивы.

Примеры решения задач

Задача 1

Определить коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг X частицы гидрозоля за $\tau = 10$ с, если радиус частицы $r = 50$ нм, температура 293 К, вязкость среды $\eta = 10^3$ Па·с.

Решение. Коэффициент диффузии определяется по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r},$$

$$D = \frac{8,31 \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Рассчитаем среднеквадратичный сдвиг по уравнению Эйнштейна – Смолуховского:

$$\overline{X} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м (9,26 мкм)}.$$

Задача 2

Для гидрозоля Al_2O_3 рассчитать высоту, на которой количество частиц уменьшится в e раз. Полагать, что частицы имеют сферическую форму, радиус частиц 10^{-8} м, плотность Al_2O_3 $\rho = 4 \text{ г/см}^3$, плотность среды 1 г/см^3 , температура 293 К.

Решение. Распределение частиц по высоте определяется соотношением

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgH}{KT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}.$$

Выразим массу частиц m через размер частицы и плотность:

$$m = 4/3\pi r^3 \rho = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (10^{-8})^3 \cdot 4 \cdot 10^3 = 16,75 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Находим искомую высоту H :

$$H = \frac{\ln \frac{n_0}{n} \cdot K \cdot T \cdot \rho}{m \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)} = \frac{\ln e \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \cdot 4 \cdot 10^3}{16,75 \cdot 10^{-21} \cdot (4 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9,8} = 0,32 \text{ м (32 см)}.$$

Задача 3

Осмотическое давление гидрозоля золота (форма частиц сферическая) с концентрацией 2 кг/м^3 при 293 К равно 3,74 Па. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц гидрозоля при тех же условиях, если плотность золота $\rho_{\text{Au}} = 19,3 \text{ г/см}^3$, вязкость среды $7 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Решение. Коэффициент диффузии определяется соотношением

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}.$$

Все величины, кроме размера частиц, известны. Для определения r свяжем осмотическое давление золя с концентрацией частиц дисперсной фазы. По уравнению Вант-Гоффа осмотическое давление

$$\pi_{осм} = c \cdot RT = \frac{n_{Au}}{Na} RT \text{ и } n_{Au} = \frac{\pi_{осм} \cdot N_a}{RT}, \quad (*)$$

где n – число частиц в единице объема, м^3 .

В соответствии с условием задачи в 1 м^3 содержится 2 кг золота. Отсюда число частиц в 1 м^3 будет равно

$$n_{Au} = \frac{c_{mac}}{\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho}. \quad (**)$$

Приравняв правые части уравнений (*) и (**), можем найти радиус частиц:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot c_{mac} \cdot RT}{4 \cdot \pi_{осм} \cdot \pi \cdot \rho_{Au} \cdot N_a}};$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 2 \cdot 8,31 \cdot 293}{4 \cdot 3,74 \cdot 3,14 \cdot 19,3 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 2,99 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Задача 4

Построить интегральную и дифференциальную кривые распределения суспензии песка, используя экспериментальные данные седиментационного анализа (табл. 4.1). Плотность песка $2,7 \text{ г/см}^3$, плотность среды 1 г/см^3 , высота $H = 9,4 \text{ см}$, максимальный вес осадка 190 мг .

Решение. По результатам, приведенным в табл. 4.1, построена седиментационная кривая «Q, %, – τ , с» (рис. 4.3). Кривую разбиваем на 5 частей, соответствующих периодам: 5 (15 – 30 с); 4 (30 – 60 с); 3 (60 – 150 с); 2 (150 – 300 с); 1 (300 – 1200 с). Проводим касательные к седиментационной кривой в точках, определяющих окончание соответствующих

периодов (точки 1 – 5). Концы касательных определяют содержание соответствующих фракций. Результаты обработки седиментационной кривой представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.1

Экспериментальные и расчетные данные
для построения кривой седиментации

Номер измерений	Время оседания, с	Масса осадка, мг	Относительная масса, %
1	15	74	37
2	30	104	54
3	60	125	66
4	90	141	74
5	120	148	78
6	180	141	83
7	240	166	88
8	420	175	92
9	600	178	94
10	900	183	97
11	1200	186	98
12	1500	186	98

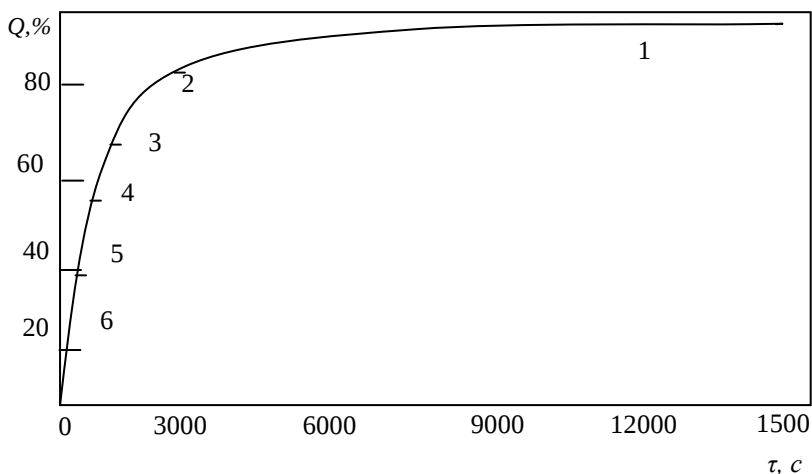


Рис. 4.3. Седиментационная кривая суспензии
песка по данным табл. 4.1

Таблица 4.2

Дисперсионный состав суспензии песка,
найденный графическим методом

Фракции	$\tau_{i_{\max}}, \text{с}$	$\tau_{i_{\min}}, \text{с}$	Относительная масса фракции, % $Q_{\max}$ $Q_{\min}$		$r_{i_{\max}}, \text{мкм}$	$r_{i_{\min}}, \text{мкм}$	$r_{\text{иср}}$	$\Delta Q / \Delta r, \text{ \% / мкм}$
1	1200	300	97	72	9,2	4,6	6,9	5,4
2	300	150	72	42	13,0	9,2	11,1	7,9
3	150	60	42	26	21	13	17	2
4	60	30	26	18	29	21	25	1
5	30	15	18	10	40,5	29	34,8	0,7

При расчете радиусов r_i использовали соотношение (4.7):

$$r_i = \frac{\sqrt{HK}}{\sqrt{\tau_i}} = \frac{\sqrt{\frac{9\eta \cdot H}{2g \cdot (\rho - \rho_0)}}}{\sqrt{\tau_i}}.$$

Величина $\sqrt{HK} = 0,16 \cdot 10^{-3}$.

Например, для первой фракции:

$$r_{1, \min} = \frac{0,16 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{1200}} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 4,6 \text{ мкм},$$

$$r_{1, \max} = \frac{0,16 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{300}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 9,2 \text{ мкм}.$$

Аналогично рассчитаны радиусы частиц и для других фракций. Для определения радиусов самых больших частиц проводили касательную к началу седиментационной кривой. Абсцисса τ , где эта касательная отходит от кривой, определяет время окончания оседания самых крупных частиц суспензии (10 с). По формуле (4.7) найден $r_{\max} = 48$ мкм. Время, соответствующее прекращению увеличения веса осадка, определит размеры самых мелких частиц ($\tau = 1500$ с). В соответствии с формулой (4.7) $r_{\min} = 4,1$ мкм.

На рис. 4.4 представлена интегральная кривая распределения. Каждая точка на этой кривой определит массу осадка, размер которого равен и больше r . Так, точка 1 имеет абсциссу $r = 4,6$ мкм и ординату 97%, точка 2 имеет $r = 9,2$ мкм и $Q = 72\%$ и т. д.

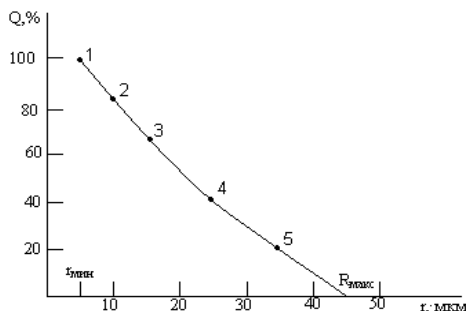


Рис. 4.4. Интегральная кривая распределения суспензии песка по размеру частиц

Для построения дифференциальной кривой (рис. 4.5) распределения $\Delta Q / \Delta r = f(r_{cp})$ использованы данные в двух последних столбцах табл. 4.2.

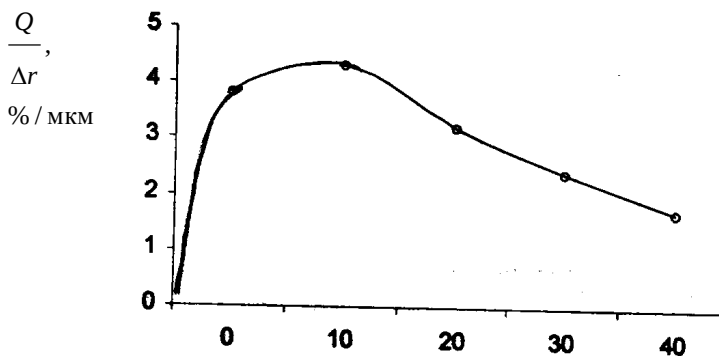


Рис. 4.5. Дифференциальная кривая распределения суспензии песка по размеру частиц

Задачи к разделу 4

1. Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля кремнезема составляет: а) $1,1 \cdot 10^4$ м²/кг; б) $1,1 \cdot 10^5$ м²/кг; в) $1,1 \cdot 10^6$ м²/кг. Плотность

кремнезема $2,7 \text{ г/см}^3$, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, температура 293 К . Определите проекции среднего сдвига частиц золя за время 4 с .

2. По данным Сведберга, коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Определите дисперсность частиц гидрозоля золота.

Вязкость воды при 298 К равна $8,94 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

3. Для гидрозоля Al_2O_3 рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшается в $2,7$ раза. Форма частиц сферическая, удельная поверхность дисперсной фазы гидрозоля: а) 10^9 м^{-1} ; б) $0,5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$; в) 10^8 м^{-1} . Плотность Al_2O_3 4 г/см^3 , плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 , температура 293 К .

4. Ниже приведены результаты изучения равновесного распределения частиц гидрозоля селена по высоте под действием силы тяжести (при 293 К).

h, мкм	50	850	1050	1250
Число частиц в единице объема	595	271	165	90

Используя эти данные, рассчитайте коэффициент диффузии частиц селена в воде. Плотность селена примите равной $4,81 \text{ г/см}^3$, плотность воды 1 г/см^3 , вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

5. Определите высоту, на которой после установления седиментационно-диффузионного 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 .

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

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

Определите средний размер частиц гидрозоля, если плотность дисперсной фазы равна $19,6 \text{ г/см}^3$, температура 292 К .

7. Осмотическое давление гидрозоля золота (форма частиц сферическая) с концентрацией 2 г/л при 293 К равно $3,74 \text{ Па}$. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц гидрозоля при тех же условиях, если плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, а вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

8. Рассчитайте отношение осмотических давлений двух гидрозолей (форма частиц сферическая) при условии: одинаковая массовая концен-

трация, но различная дисперсность частиц $D_1 = 40 \text{ мкм}^{-1}$ и $D_2 = 20 \text{ мкм}^{-1}$; одинаковая дисперсность, но различная массовая концентрация $c_1 = 7 \text{ г/л}$ и $c_2 = 3,5 \text{ г/л}$.

9. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания на расстояние 1 см составляет: а) 30 с; б) 60 мин; в) 100 ч. Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды составляет соответственно 2,7 и 1,1 г/см³, вязкость дисперсионной среды $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

10. Рассчитайте время, за которое сферические частицы стекла в воде оседают на расстояние 1 см, если дисперсность частиц составляет: а) 0,1 мкм⁻¹; б) 1 мкм⁻¹; в) 10 мкм⁻¹. Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно 2,4 и 1,0 г/см³. Вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

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

12. Граница между гидрозолем золота и дисперсионной средой в центробежном поле ультрацентрифуги через 1 ч после начала опыта находилась на расстоянии 3,70 см от оси вращения, а через 1,5 ч – на расстоянии 3,78 см. Определите размер и удельную поверхность (в расчете на единицу массы) сферических частиц гидрозоля, если скорость вращения ротора центрифуги 87 об/мин, плотность золота 19,3 г/см³, плотность воды 1 г/см³, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Построить седиментационную кривую, рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц воронежской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации.

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

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

14. Построить седиментационную кривую, рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц часовъярской глины в водном растворе уксусной кислоты, используя графический метод обработки кривой седиментации.

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

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

15. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц веселовской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации.

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

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

16. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензии глуховской глины в воде по следующим экспериментальным данным.

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

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

17. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензий оксида алюминия в метаноле по следующим экспериментальным данным.

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

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

18. Построить седиментационную кривую, рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц талька в воде, используя графический метод обработки кривой седиментации.

t, мин	15	30	60	120	240	360	480	600
m, кг	3	6,0	8,0	9,0	12,0	13,0	13,5	13,5

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

Контрольные вопросы

1. Что такое броуновское движение; в каких системах возможно броуновское движение?
2. Что такое диффузия, какой физический смысл имеет коэффициент диффузии?
3. Дайте определение среднеквадратичному сдвигу коллоидной частицы. Приведите связь между сдвигом частицы и коэффициентом диффузии.
4. Определите понятие осмотического давления растворов. Укажите возможность измерения осмотического давления для зелей и растворов ВМС.
5. Какие методы дисперсионного анализа вам известны?
6. Что такое седиментационно-диффузионное равновесие? Для каких дисперсных систем характерно седиментационно-диффузионное равновесие? Чем оно определяется?
7. Что такое седиментация, от каких факторов зависит скорость седиментации?
8. Укажите условия соблюдения закона Стокса при седиментации. К чему приводит несоблюдение этих условий?
9. Что такое монодисперсная и полидисперсная системы? Какие системы преобладают в обычных условиях?
10. Что характеризует интегральная кривая распределения частиц по размерам, что – дифференциальная кривая?
11. Для каких дисперсных систем используют седиментацию в центробежном поле; с какой целью она проводится?
12. Что такое кинетическая устойчивость дисперсной системы? Как определить размеры частиц в условиях седиментационно-диффузионного равновесия?

5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Оптическими методами в коллоидной химии определяют концентрацию частиц дисперсной фазы, размеры и форму частиц, строение поверхностных слоев и многое другое. Для дисперсных систем наиболее характерным оптическим явлением является *светорассеяние (опалесценция)*. Оно относится к дифракционным явлениям, обусловленным наличием в системе неоднородностей, размеры которых меньше длины волны падающего света. На таких неоднородностях свет рассеивается во всех направлениях. В соответствии с *уравнением Рэлея*, интенсивность монохроматического света, рассеянного единицей объема дисперсной системы по всем направлениям, определяется соотношением

$$I_p = I_0 \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \left(\frac{(n_1^2 - n_0^2)}{(n_1^2 + 2 \cdot n_0^2)} \right)^2, \quad (5.1)$$

где I_p , I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света; ν – число частиц; V – объем частицы; n , n_0 – показатели преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; λ – длина волны падающего света.

Таким образом, $I_p \sim 1/\lambda^4$.

Светорассеяние лежит в основе ряда методов определения размера и концентрации частиц, а также молекул полимеров. Наиболее распространенными являются следующие:

- *Ультрамикроскопия*. При ее применении наблюдают свет, рассеянный отдельными частицами. Они видны в поле микроскопа как светящиеся точки. Это позволяет подсчитывать число частиц, в некоторых случаях определить их форму. При этом видны частицы, не наблюдаемые в обычный микроскоп, размерами в несколько нанометров.

- *Нефелометрия* – метод, при котором измеряют интенсивность рассеянного света и по ней рассчитывают размеры частиц или их концентрацию. Если все величины в уравнении (5.1), которые не меняются в эксперименте, объединить в одну постоянную, то это соотношение запишется в виде

$$I_p = I_0 \cdot k \cdot c \cdot \mathcal{V}, \quad (5.2)$$

где k – константа, $c = \nu \cdot V$ – объемная концентрация дисперсной фазы.

Из соотношения (5.2) следует, что интенсивность света, рассеянного двумя золями с частицами одинаковой формы, и размер соотносят-

ся между собой как концентрации частиц в этих образцах, т.е., если $V = \text{const}$, то

$$I_1 : I_2 = c_1 : c_2. \quad (5.3)$$

Если, например, известна концентрация c_2 (стандартный образец), то легко находится c_1 .

Если же одинаковы концентрации частиц в двух золях, то рассчитывается размер частиц d_1 в исследуемом образце при условии, что в стандартном образце d_2^3 размер частиц d_2 известен.

При $c = \text{const}$

$$I_1 : I_2 = d_1^3 : d_2^3.$$

• *Турбидиметрия* основана на измерении оптической плотности дисперсной системы. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным и применять в этом случае уравнение Бера (для «белых» золей)

$$I_n = I_0 \cdot e^{-\tau x}, \quad (5.4)$$

где I_n – интенсивность прошедшего света; τ – мутность, определяющая светорассеивание и зависящая от числа и природы частиц, длины волны света и других факторов, размерность мутности – длина^{-1} (м^{-1}); x – толщина поглощающего слоя.

С оптической плотностью золь A мутность связана соотношением

$$A = \lg I_0 / I_n = 0,4343 \tau x. \quad (5.5)$$

или

$$\tau x = 2,3A.$$

При слабом светорассеивании справедливо соотношение

$$\tau = I_p / I_0. \quad (5.6)$$

Исходя из уравнения Рэлея, можно показать, что для двух золей (исследуемого и стандартного) при одинаковом размере частиц дисперсной фазы V

$$A_1 : A_2 = \nu_1 : \nu_2 \quad (V = \text{const}). \quad (5.7)$$

Если одинаковы концентрации частиц дисперсной фазы, то

$$A_1 : A_2 = V_1 : V_2 \quad (\nu = \text{const}). \quad (5.8)$$

С увеличением размера частиц ($d \geq 0,1$) уравнение Рэлея перестает выполняться и интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной длине волны света в степени, меньшей, чем четвертая. Если размеры частиц сравнимы с длиной волны света, то можно для определения размера частиц воспользоваться эмпирическим уравнением Геллера:

$$A = K\lambda^{-n} \quad \text{и} \quad \tau = K'\lambda^{-n}, \quad (5.9)$$

(K и K' – константы, не зависящие от длины волны).

Логарифмируя (5.9), получаем $\lg A = \lg K - n \lg \lambda$.

В координатах $\lg A = f(\lg \lambda)$ имеем прямую, наклон которой к оси абсцисс определит численное значение n . Величина n определяется размером частиц по калибровочной кривой Геллера, которая была построена по экспериментальным данным в координатах «размер частиц d – показатель степени n ».

Геллером было показано, что значение показателя n в уравнении (5.9) зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = 8\pi r / \lambda, \quad (5.10)$$

где r – радиус частицы.

С увеличением Z значение n уменьшается, стремясь в пределе к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых Z соблюдается уравнение Рэлея и $n = 4$. Значения n для Z от 2 до 8 приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Показатели степени в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

n	Z	n	Z	n	Z
3,812	2,0	3,121	4,5	2,457	7,0
3,68	2,5	3,060	5,0	2,379	7,5
3,573	3,0	2,807	5,5	2,329	8,0
3,438	3,5	2,657	6,0		
3,284	4,0	2,533	6,5		

Экспериментально определив n по величинам оптической плотности ρ при разных длинах волн, находят Z , а далее по уравнению (5.10) рассчитывают размер частиц.

Примеры решения задач

Задача 1

Поток света с длиной волны $\lambda = 528$ нм, проходя через водную эмульсию с толщиной слоя $l = 5$ см, ослабляется в 2 раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если ее объемное содержание $c_v = 0,8\%$, показатель преломления воды 1,333, вещества дисперсной фазы 1,460. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея, а поглощается по закону Бера.

Решение. В соответствии с соотношением (5.5)

$$A = \lg I_0/I_n = 0,4343 \tau x;$$

$$\tau = (\lg I_0/I_n) / 0,4343x.$$

По условию задачи $I_0/I_n = 2$, а длина поглощающего слоя $5 \cdot 10^{-2}$ м. Отсюда

$$\tau = 1g2 / 0,4343x = 13,86 \text{ м}^{-1}.$$

Закон светорассеяния Рэлея (5.1) с учетом того, что произведение объема частицы V на число частиц v дает объемную концентрацию c_v , а объем одной частицы $V = 4/3\pi r^3$, можно записать в виде

$$\frac{I_p}{I_0} = \tau = \frac{2 \cdot 4\pi^3 \cdot c_v \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{\lambda} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2.$$

Отсюда выражаем радиус частицы:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \cdot \lambda \cdot 3 \cdot (n_1^2 + 2n_0^2)^2}{2 \cdot 4\pi^4 \cdot 4 \cdot c_v \cdot (n_1^2 - n_0^2)^2}}.$$

Подставляем данные в соответствии с условием

$$r = \sqrt[3]{\frac{13,86 \cdot (528 \cdot 10^{-9})^4 \cdot (1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2)^2}{32(3,14)^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot (1,460^2 - 1,333^2)^2}} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Задача 2

Рассчитать радиус частицы полистирольного латекса по зависимости оптической плотности золя A от длины волны света λ в соответствии с уравнением Геллера.

λ , нм	A	λ , нм	A
400	0,562	540	0,207
440	0,414	582	0,159
490	0,289	630	0,120

Решение. Уравнение Геллера (5.9) имеет вид $A = K\lambda^{-n}$. В координатах $\lg A = f(\lg \lambda)$ уравнение имеет вид прямой, тангенс угла наклона ее к оси абсцисс равен n . Запишем значения $\lg \lambda$ и $\lg A$ в соответствии с условием задачи.

$\lg \lambda$	$-\lg A$	$\lg \lambda$	$-\lg A$
0,602	0,250	2,732	0,684
0,643	0,383	2,765	0,799
2,690	0,549	2,794	0,921

Построим зависимость $\lg A = f(\lg \lambda)$ (рис. 5.1).

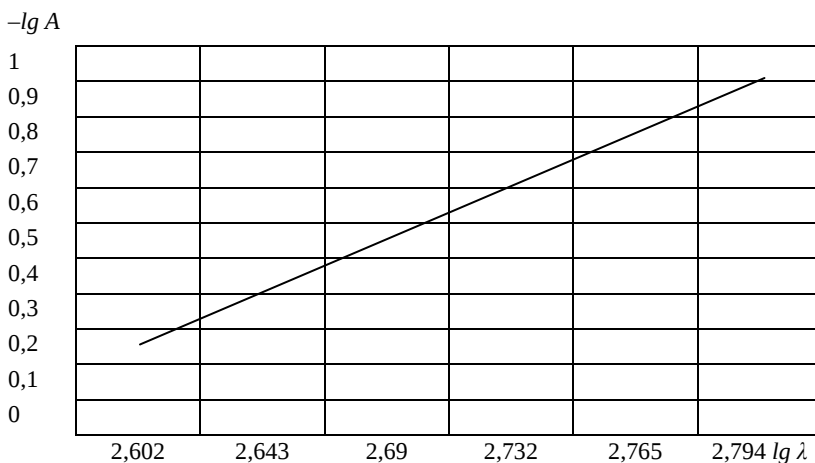


Рис. 5.1. К определению показателя n в уравнении Геллера

Показатель n , найденный по рис. 5.1, равен 3,49. Этому значению соответствует (см. табл. 5.1) $Z = 3,26$. Отсюда по формуле (5.10)

$$r = \frac{z \cdot \lambda_{cp}}{8\pi} = \frac{3,26 \cdot 515 \cdot 10^{-9}}{8 \cdot 3,14} = 66,8 \text{ нм},$$

где λ_{cp} – длина волны света в середине изученного интервала длин волн.

Задачи к разделу 5

1. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии. В объеме $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$ подсчитано 87 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсной фазы 2 г/см^3 , форма частиц сферическая.

2. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивность света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола ($n_1 = 1,501$) в воде и n -пентана ($n_1 = 1,357$) в воде. Показатель преломления воды $n_0 = 1,333$.

3. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной фазой света больше: при освещении синим светом ($\lambda_1 = 410 \text{ нм}$) или красным светом ($\lambda_2 = 630 \text{ нм}$). Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея, и интенсивности падающих монохроматических пучков света равны.

4. С помощью нефелометра сравнивают светорассеяние стандартного и исследуемого гидрозолей мастики равных концентраций. Интенсивности рассеянных световых потоков одинаковы при высоте освещенной части исследуемого золя $h_1 = 5 \text{ мм}$ и высоте стандартного золя $h_2 = 21 \text{ мм}$. Средний радиус частиц стандартного золя 120 нм . Рассчитайте радиус исследуемого золя.

5. При изучении ослабления синего света золями мастики получены следующие данные.

Концентрация золя, % (масс.)	0,60	0,20	0,08	0,04
Толщина слоя, мм	2,5	2,5	20	20
Доля прошедшего света, %	3,1	29,4	2,6	15,9

Покажите применимость уравнения Бугера-Ламберта-Бера для этой дисперсной системы. Рассчитайте, какая доля света будет рассеяна 0,25%-м золем при толщине поглощающего слоя равной 10 мм .

6. Рассмотрите возможность применения уравнения Бугера-Ламберта-Бера для гидрозолей гидроксида железа, используя данные по

ослаблению монохроматического света ($\lambda = 500$ нм) этими дисперсными системами.

Концентрация золя, % (масс.)	0,60	0,20	0,08	0,04
Толщина слоя, мм	2,5	2,5	20	20
Доля прошедшего света, %	3,1	29,4	2,6	15,9

Определите, какая доля света будет рассеяна 0,02%-м золем, находящимся в кювете длиной 30 мм.

7. Два пучка монохроматического света равной начальной интенсивности с $\lambda_1 = 440$ нм (синий свет) и $\lambda_2 = 630$ нм (красный свет) проходят через эмульсию бензола в воде. Рассчитайте отношение интенсивностей прошедшего света, если толщина слоя эмульсии равна: а) 1 см; б) 5 см; в) 10 см. Содержание дисперсной фазы 0,10% (об.), средний радиус частиц эмульсии 40 нм, показатель преломления бензола и воды соответственно $n_1 = 1,501$ и $n_0 = 1,333$. При расчете примите, что ослабление света происходит только в результате светорассеяния и показатели преломления не зависят от длины волны света.

8. Свет с длиной волны 540 нм и начальной интенсивностью I_0 проходит через слой эмульсии тетралина в воде толщиной: а) 5 см; б) 10 см; в) 15 см; г) 20 см. Рассчитайте долю прошедшего света I/I_0 и постройте график зависимости ее от радиуса частиц дисперсной фазы, изменяющегося в результате коалесценции от 10 до 50 нм. Содержание дисперсной фазы 0,05% (масс.), показатели преломления тетралина и воды $n_1 = 1,540$ и $n_0 = 1,333$.

9. Используя закономерности светорассеяния в соответствии с теорией Рэлея и ослабления светового потока в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, рассчитайте радиус частиц дивинилстирольного латекса (варианты I – IV) по результатам измерений оптической плотности D в кювете длиной 5,01 см при длине волны света λ .

Вариант	I	II	III	IV
Концентрация латекса, г/л	0,2	0,5	0,4	0,8
λ , нм	400	440	490	540
D	0,347	0,402	0,552	0,203

Плотность и показатель преломления дисперсной фазы равны 0,945 г/см³ и 1,653, показатель преломления воды 1,333.

10. Рассчитайте радиус частиц полистирольного латекса (варианты I - IV) по зависимости оптической плотности D от длины волны света λ .

Вариант	I	II	III	IV
λ , нм	D			
400	0,562	0,900	0,795	-
440	0,414	0,704	0,566	-
490	0,289	0,518	0,382	0,336
540	0,207	0,387	0,267	0,266
582	0,159	0,306	0,202	0,221
630	0,120	0,237	0,150	0,180

Контрольные вопросы

1. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему?
2. Перечислите известные вам отличительные методы определения размера частиц дисперсной системы.
3. Укажите особенности световой ультрамикроскопии, электронной микроскопии. Назовите их главные достоинства и недостатки.
4. Что такое светорассеяние? В чем его отличие от отражения света?
5. Запишите уравнение Рэлея и проанализируйте его. Какие основные предположения лежат в основе теории светорассеяния по Рэлею?
6. Какие золи называют «белыми», относится ли золь золота к «белым» золям? Почему?
7. Применимо ли уравнение Рэлея к металлическим золям? Перечислите особенности взаимодействия света с такими золями.
8. Укажите, как влияют размеры частиц «белых» золей на характер светорассеяния при $d \approx \lambda$?
9. На чем основан нефелометрический метод определения размера частиц и их концентрации в золях?
10. Что такое турбодиметрия, напишите основные соотношения, лежащие в основе этого метода?
11. На чем основан метод определения размера частиц по Геллеру? Укажите границы применения этого метода.

6. УСТОЙЧИВОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Одним из важнейших свойств дисперсных систем является их устойчивость, т.е. способность сохранять во времени начальные свойства и в первую очередь размеры частиц дисперсной фазы и распределение их по всему объему системы. С этих позиций разглашают *седиментационную и агрегативную устойчивость дисперсных систем*. Седиментационная (кинетическая) устойчивость означает способность системы сохранять во времени исходное распределение частиц по объему системы. Лишь лиозолы обладают достаточно высокой седиментационной устойчивостью. Под агрегативной устойчивостью понимают способность частиц дисперсной фазы не менять свои размеры с течением времени. При потере агрегативной устойчивости происходит укрупнение частиц. Наиболее часто оно происходит за счет их слипания – *коагуляции*, которая приводит к седиментации (прямой или обратной) или структурированию – образованию пространственной сетки. В других случаях имеет место слияние капель (коалесценция) или изотермическая перегонка (растворение или испарение более мелких частиц и одновременный рост более крупных).

К *лиофобным дисперсным системам* относятся те, образование которых из исходных составляющих веществ идет при затрате работы, т.е. сопровождается ростом энергии Гиббса системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0.$$

Образовавшаяся таким образом система термодинамически неустойчива. Несмотря на это, многие лиофобные системы могут существовать длительное время без заметных изменений (иногда десятилетиями). Их существование в метастабильном состоянии объясняется наличием высокого потенциального барьера, который необходимо преодолеть частицам при коагуляции. Существует ряд термодинамических и кинетических факторов, обеспечивающих подобным системам относительно высокую агрегативную устойчивость. К термодинамическим факторам подобного рода относят, прежде всего, те, которые снижают поверхностное натяжение частиц. Это в первую очередь электростатический фактор, связанный с наличием ДЭС на поверхности частиц; адсорбционно-сольватный фактор, приводящий к снижению поверхностного натяжения за счет адсорбции ПАВ и сольватации поверхности. Энтропийный фактор проявляется за счет повышения энтропии при равномерном распределении частиц по объему системы. К основным кинетическим факторам устойчивости можно отнести структурно-механический, который связан с тем, что на разрушение пленок на поверхности частиц нужны энергия и время. Гидродинамический

фактор устойчивости (кинетический) определяется высокой вязкостью и плотностью среды. В реальных условиях в разной степени обычно действуют несколько факторов устойчивости. Каждому фактору устойчивости соответствуют свои методы их нейтрализации. Например, электростатический фактор очень чувствителен к введению электролитов. Структурно-механический фактор устойчивости может быть нейтрализован при добавлении в систему веществ, разжижающих упругие структурированные пленки на поверхности частиц дисперсной фазы. Так, в частности, действуют деэмульгаторы и пеногасители.

Формальная теория кинетики процесса коагуляции была разработана Смолуховским. В ней не рассматриваются факторы, приводящие к коагуляции, а описывается изменение частичной концентрации во времени. Мерой скорости коагуляции в этой теории служит изменение числа частиц дисперсных сред в единицу времени в единице объема системы V_k .

$$V_k = -dn/d\tau. \quad (6.1)$$

Смолуховский получил следующие соотношения для процесса коагуляции:

$$\sum \nu = \frac{\nu_0}{1 + k\eta_0\tau}; \quad (6.2)$$

$$\sum \nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}; \quad (6.3)$$

$$\theta = \frac{1}{K_k \cdot \nu_0}, \quad (6.4)$$

где $\sum \nu$ – общее число частиц к моменту времени τ ; ν_0 – исходное число частиц; θ – *период половинной коагуляции* – время, за которое число частиц уменьшается в 2 раза; K_k – константа скорости коагуляции.

Если идет процесс *быстрой коагуляции*, при которой каждое столкновение между частицами приводит к их слипанию, то константа коагуляции по Смолуховскому равна

$$K_k = \frac{4RT}{3\eta N_a}, \quad (6.5)$$

где η – вязкость среды.

При *медленной коагуляции* потенциальный барьер процесса не равен нулю ($\Delta E \neq 0$). Это означает, что не каждое сближение частиц приводит к их слипанию. Поэтому, если экспериментально найденная константа скорости коагуляций меньше теоретической

$$K_{\text{экон}} < K_{\text{теор}} = \frac{4RT}{3\eta N_a}, \quad (6.6)$$

то можно сделать заключение, что идет медленная коагуляция. Если в пределах ошибки эксперимента $K_{\text{экон}} \approx K_{\text{теор}}$, то – быстрая.

Для процесса быстрой коагуляции Смолуховский вывел соотношение, позволяющее подсчитать число одинарных, двойных, тройных и т.д. частиц к моменту времени τ .

$$n_k = \frac{n_0 \left(\frac{\tau}{\theta} \right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta} \right)^{k+1}}, \quad (6.7)$$

где n_k – число частиц, содержащих K штук исходных частиц, n_0 – число частиц в начальный момент времени.

К коагуляции лиофобных дисперсных систем могут приводить различные воздействия: механические (ультразвук), электрические поля, перепады температур, разные добавки и т.д. Полной теории коагуляции нет. Наиболее разработана физическая *теория электролитной коагуляции*. Ранние работы в этой области показали, что электролитная коагуляция вызывается любыми электролитами, но для каждого из них существует такая концентрация, которая вызывает процесс быстрой коагуляции. Эту концентрацию электролита по отношению к данному золю называют *порогом коагуляции* $c_{\text{к}}$, моль/м³ или ммоль/л. Доказано, что положительные золи коагулируются анионами, отрицательные – катионами (Шульце). Коагулирующая способность ионов-коагулянтов пропорциональна концентрации иона в степени, большей единицы.

В теории ДЛФО рассматривается процесс коагуляции с позиции баланса энергий и сил притяжения и отталкивания, возникающих между сближающимися частицами. Для слабозаряженных частиц (параллельных пластин) энергия взаимодействия в расчете на единицу поверхности определяется соотношением

$$U(h) = 2\varepsilon\varepsilon_0 x \varphi_s^2 \cdot e^{-xh} - \frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (6.8)$$

где x – величина, обратная толщине диффузной части ДЭС; φ_s – электрический потенциал диффузной части ДЭС; h – расстояние между частицами (пластинами); A^* – константа Гамакера; ε – диэлектрическая проницаемость дисперсной среды; ε_0 – электрическая постоянная.

Первый член уравнения (6.8) определяется электростатическими силами отталкивания, второй – молекулярными силами притяжения.

Для сильно заряженных поверхностей ($\varphi > 100$ мВ) энергия взаимодействия двух частиц определяется соотношением

$$U(h) = \frac{64c_0RT}{\chi} \gamma^2 e^{-xh} - \frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (6.9)$$

где γ – постоянная, зависящая от φ_s ; c_0 – концентрация противоионов в дисперсной среде.

На рис. 6.1 кривая 1 передаёт изменение с расстоянием той части потенциальной энергии, которая зависит от электростатического взаимодействия заряженных частиц (первое слагаемое в уравнениях (6.8) и (6.9)). Кривая 2 характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия (притяжение), она определяется вторым слагаемым в уравнениях (6.8) и (6.9). Кривая 3 – результирующая: энергия отрицательна (притяжение) на очень малых и больших расстояниях. На средних расстояниях потенциальная энергия больше нуля. Максимум на кривой 3 определяет величину энергетического барьера, который нужно преодолеть частицам при коагуляции. Введение электролитов, как показывает расчет, снижает высоту потенциального барьера. При достижении порога коагуляции c_k высота потенциального барьера равна нулю (быстрая коагуляция). Если $\Delta E > 0$, идет медленная коагуляция.

Если частицы сильно заряжены ($\varphi > 100$ мВ), коагуляция идет по концентрационному механизму. Добавление электролита приводит к резкому сжатию диффузной части ДЭС и частицы могут сближаться на такие расстояния, на которых преобладают силы притяжения. Теория определяет порог коагуляции

$$c_{\kappa} = \frac{const}{z^6}, \quad (6.10)$$

где z – заряд иона-коагулянта.

Соотношение (6.10), полученное в теории ДЛФО теоретически, обосновывает правило Шульце-Гарди, утверждающее, что коагулирующая способность пропорциональна шестой степени заряда иона-коагулянта.

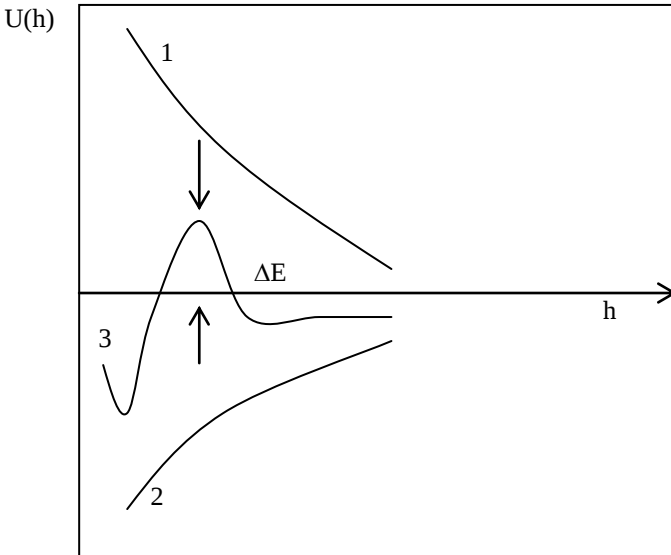


Рис. 6.1. Зависимость энергии взаимодействия U двух частиц от расстояния между ними

Если поверхность слабо заряжена ($\varphi < 50$ мВ), электролитная коагуляция идет по нейтрализационному механизму. При этом ионы-коагулянты адсорбируются на заряженной поверхности частиц, снижая их заряд в пределе до нуля. Силы отталкивания уменьшаются, и при концентрации электролита, равной c_{κ} , идет процесс быстрой коагуляции.

Теория для этого случая дает соотношение

$$c_{\kappa} = \frac{const}{z^2}. \quad (6.11)$$

Таким образом, теоретически обосновывается эмпирическое правило Эйлера-Корфа.

Примеры решения задач

Задача 1

Экспериментально получена зависимость общего числа частиц $\sum \nu$ гидрозоля золота в 1 м³ от времени коагуляции τ , вызванной электролитом NaCl.

$\tau, \text{с}$	0	125	250	375	425
$\sum \nu \cdot 10^{-14}, \text{ частиц/м}^3$	20,2	8,08	5,05	3,67	3,31

Вязкость среды 10⁻³ Па·С, температура 293 К. Проверьте справедливость уравнений Смолуховского для описания кинетики коагуляции этого золя. Рассчитайте время половинной коагуляции и константу коагуляции, сравните ее с теоретической величиной.

Решение. Если кинетика коагуляции протекает в соответствии с теорией Смолуховского, то общее число частиц меняется с течением времени в соответствии с уравнением

$$\sum \nu = \frac{\nu_0}{1 + k\nu_0\tau}.$$

В линейной форме это уравнение имеет вид

$$\frac{1}{\sum \nu} = \frac{1}{\nu_0} + K\tau,$$

где ν_0 – начальное число частиц; K – константа скорости коагуляции.

Для построения зависимости $\frac{1}{\sum \nu} = f(\tau)$ рассчитаем по данным

условия задачи $\frac{1}{\sum \nu}$ в различные моменты времени.

$\tau, \text{с}$	0	125	250	375	425
$\sum \nu \cdot 10^{-14}, \text{ частиц/м}^3$	20,2	8,08	5,05	3,67	3,31
$\frac{1}{\sum \nu} \cdot 10^{16}, \text{ м}^3/\text{частиц}$	4,95	12,38	19,80	26,67	29,67

Как видно из рис. 6.2, экспериментальные точки ложатся на прямую, что подтверждает справедливость теории Смолуховского в применении к данному процессу коагуляции.

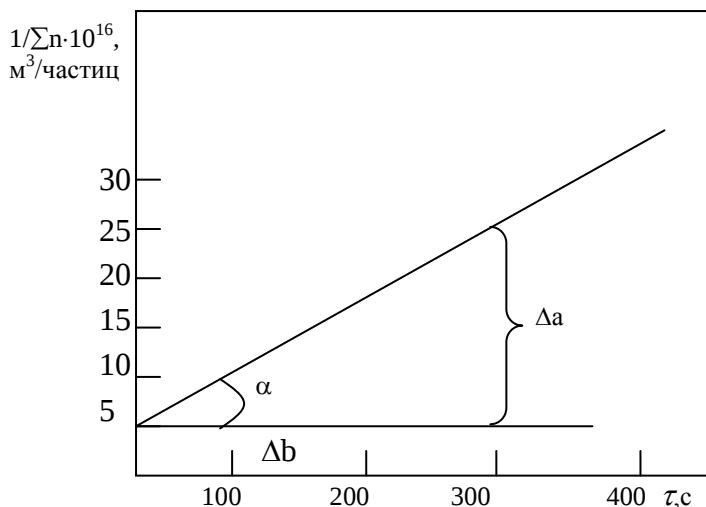


Рис. 6.2. К определению константы скорости коагуляции

Как видно из линейной формы уравнения Смолуховского, тангенс угла α численно равен константе коагуляции. Найдем из рис. 6.2 $K_{\text{эксп}}$:

$$K_{\text{эксп}} \frac{\Delta a}{\Delta b} = \frac{17,2 \cdot 10^{-16}}{300} = 5,74 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Теоретическое значение константы скорости коагуляции

$$K_{\text{теор}} = \frac{4RT}{3\eta N_a} = \frac{4 \cdot 8,31 \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 5,39 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Практическое совпадение $K_{\text{теор}}$ и $K_{\text{экс}}$ говорит о том, что идет процесс быстрой коагуляции.

Рассчитаем время половинной коагуляции:

$$\theta = \frac{1}{Kn_0} = \frac{1}{5,74 \cdot 10^{-18} \cdot 20,2 \cdot 10^{-14}} = 86 \text{ с}.$$

Задача 2

Время половинной коагуляции тумана минерального масла с удельной поверхностью $1,5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$, концентрацией 25 мг/л, составляет 240 с. Рассчитайте и постройте кривую изменения суммарного числа частиц при коагуляции для следующих интервалов времени: 60, 120, 240, 480, 600 с. Плотность масла $0,970 \text{ г/см}^3$ (рис. 6.3).

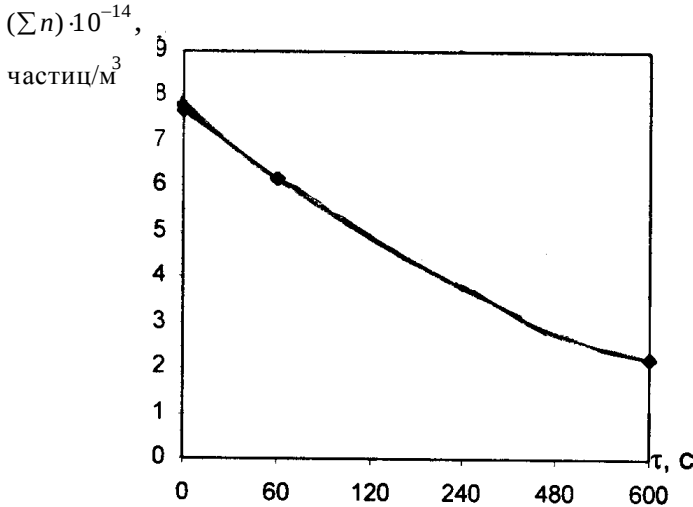


Рис. 6.3. Изменение числа частиц масла в ходе коагуляции

Решение. Расчет числа частиц в заданные моменты времени проводили по соотношению

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1 + Kn_0\tau}.$$

Нужно рассчитать константу скорости коагуляции K и исходное число частиц n_0 . Для расчета n_0 разделим массовую концентрацию c_m на массу одной частицы:

$$n_0 = \frac{c_m}{\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \rho}.$$

Радиус частицы в соответствии с соотношением

$$S_{y\partial} = \frac{6}{D} = \frac{3}{r}; \quad r = \frac{3}{S_{y\partial}}.$$

Таким образом,

$$n_0 = \frac{c_m}{\frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{3}{S_{y\partial}}\right)^3 \rho}.$$

$$n_0 = \frac{c_m}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{3}{1,5107}\right)^3 \cdot 970} = 7,70 \cdot 10^{14} \text{ частиц/м}^3.$$

Найдем константу скорости коагуляции по соотношению (6.4):

$$K = \frac{1}{\theta \cdot n_0} = \frac{1}{240 \cdot 7,7 \cdot 10^{14}} = 5,4 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Используя найденные значения θ и K , рассчитаем число частиц в заданные моменты времени и построим кривую $2\lambda = f(x)$.

$\tau, \text{ с}$	0	60	120	240	480	600
$(\sum n) \cdot 10^{-14}, \text{ частиц/м}^3$	7,7	6,16	5,15	3,85	2,57	2,21

Задача 3

Рассчитайте энергию взаимодействия частиц диаметром 200 нм в водном растворе NaCl, если $\varphi_s = 20$ мВ, константа Гамакера $0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж, толщина диффузной части ДЭС $\lambda = 10^{-8}$ м, расстояние между частицами 20 нм, температура 293 К, $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Решение. Для расчета энергии взаимодействия частиц сферической формы используем соотношение

$$U(h) = U_{3+U_m} = 2\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot r \cdot \varphi_s^2 \cdot \ln(1 + e^{xh}) - \frac{A^* \cdot r}{12h}.$$

Так как $\chi = 1/\lambda$, а $\kappa = \frac{1}{2}d$, то после подстановки этих величин в уравнение, получаем

$$U(h) = 2 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \frac{20}{2} 10^{-9} (20 \cdot 10^{-3})^2 \times \\ \times \ln(1 + e^{\frac{20 \cdot 10^{-9}}{10^{-9}}}) - \frac{0,5 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{200}{2} \cdot 10^{-9}}{12 \cdot 20 \cdot 10^{-9}} = \\ = +0,20 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Положительное значение полной энергии взаимодействия говорит о преобладании сил отталкивания над силами притяжения.

Задачи к разделу 6

1. Золь AgJ получен при добавлении 8 мл водного раствора KJ концентрацией 0,05 моль/л к 10 мл водного раствора AgNO_3 концентрацией 0,02 моль/л. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Как заряжена частица золя? Каким методом можно определить этот заряд?

2. Золь гидроксида железа (III) получен при добавлении к 85 мл кипящей дистиллированной воды 15 мл 2%-го раствора хлорида железа (III). Напишите формулу мицелл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, учитывая, что при образовании частиц гидроксида железа(III) в растворе присутствуют следующие ионы Fe^{3+} , Cl . Как заряжены частицы золя?

3. При изучении оптическим методом кинетики электролитной коагуляции гидрозоля AgJ , стабилизированного ПАВ, получено значение константы скорости быстрой коагуляции, равное $3,2 \cdot 10^{-18}$ м/с (при 293 К). Вязкость среды $1 \cdot 10^3$ Па·с. Сравните эту константу с константой, даваемой теорией Смолуховского. Объясните влияние ПАВ на характер коагуляции.

4. По экспериментальным данным время половинной коагуляции гидрозоля составляет 340 с при исходной частичной концентрации частиц $2,52 \cdot 10^{14}$ частиц/ м^3 , вязкости дисперсной среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с и температуре 293 К. Сделайте вывод: быстрой или медленной является коагуляция. Как изменится скорость коагуляции, если вязкость среды увеличить в 3 раза?

5. Во сколько раз уменьшится суммарное число частиц N_{Σ} дыма мартеновских печей через 1, 10, 100 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц 20 нм, концентрация $1 \cdot 10^{-3}$ кг/ м^3 , плотность частиц $2,2 \text{ г/см}^3$. Константа быстрой коагуляции по Смолуховскому равна $3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

$\tau, \text{ с}$	0	2	4	10
$v_{\Sigma} \cdot 10^{-17}, \text{ частиц/м}^3$	16,0	0,99	0,50	0,20

6. Рассчитайте константу быстрой коагуляции золя серы под действием хлорида алюминия, используя следующие экспериментальные данные.

7. Рассчитайте время половиной коагуляции, используя экспериментальные данные по изменению общего числа при коагуляции лиофобной дисперсной системы в воде.

$\tau, \text{ с}$	0	7,	15,0	20,2	28,0
$v_{\Sigma} \cdot 10^{-15}, \text{ частиц/м}^3$	32,2	24,2	19,9	16,7	14,2

8. Рассчитайте и постройте кривые изменения числа первичных и двоичных частиц во времени.

9. Проверьте применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлорида калия, используя следующие экспериментальные данные.

$\tau, \text{ с}$	0	0,66	4,25	19,00	43,00
$v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{ частиц/м}^3$	29,70	20,90	19,10	14,40	10,70

10. Рассчитайте константу скорости быстрой коагуляции суспензии каолина в воде по данным кинетики коагуляции, полученным с помощью ультрамикроскопа (при 293 К).

$\tau, \text{ с}$	0	100	175	250	400	500
$v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{ частиц/м}^3$	5,00	3,78	3,23	2,86	2,22	1,96

11. При изучении коагуляции суспензии бентонитовой глины в воде методом счета частиц в ультрамикроскопе получены следующие данные.

$\tau, \text{ с}$	335	510	600	800
$v_{\Sigma} \cdot 10^{-15}, \text{ частиц/м}^3$	2,52	1,92	1,75	1,49

Исходное число частиц в золе равно $5 \cdot 10^{-14}$ частиц/м³. Проверьте применимость уравнения Смолуховского для описания данных по кинетике коагуляции. Рассчитайте время половиной коагуляции и число частиц 2-го, 3-го, 4-го порядков к моменту времени $\tau = 800$ с.

12. Пользуясь уравнением Смолуховского, рассчитайте и постройте кривую изменения общего числа частиц при коагуляции гидрозоля серы. Дисперсность исходного золя $0,05 \text{ нм}^{-1}$, концентрация $6,5 \text{ мг/л}$, плотность серы $0,9 \text{ г/см}^3$. Вязкость дисперсионной среды при 295 К составляет $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Интервалы времени возьмите равными $1, 2, 4, 10$ и 20 с .

13. Рассчитайте и постройте графическую зависимость энергии притяжения для плоскопараллельных пластин в водной среде от расстояния между ними, изменяющегося от 5 до 100 нм . Константу молекулярных сил Гамакера примите равной $2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$.

14. Рассчитайте энергию притяжения двух толстых параллельных пластин в водной среде, если расстояния между поверхностями равны $5, 10, 15, 20$ и 50 нм и постройте график зависимости энергии от расстояния. Константу молекулярных сил Гамакера примите равной $2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$.

15. Рассчитайте и постройте графическую зависимость энергии притяжения сферических частиц полистирола, находящихся в водной среде, от расстояния между поверхностями частиц, которое изменяется от 2 до 20 нм . Радиус частиц равен 50 нм , константа Гамакера $A = 0,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$.

16. Рассчитайте и постройте графическую зависимость энергии электростатического отталкивания двух толстых плоскопараллельных пластин в водном растворе KCl от расстояния между поверхностями, изменяющегося от 5 до 150 нм . При расчете используйте следующие данные: температура 300 К , $\varphi_\delta = 0,02 \text{ В}$, концентрация электролита $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, диэлектрическая проницаемость среды $77,8$.

17. Рассчитайте энергию электростатического отталкивания U_3 двух плоскопараллельных пластин в водном растворе KJ при расстояниях между поверхностями $5, 10, 20, 30$ и 50 нм и постройте графическую зависимость $U_3 = f(h)$. Потенциал диффузного слоя $\varphi_\delta = 3 \cdot 10^{-2} \text{ В}$, концентрация раствора электролита $c_0 = 1 \text{ ммоль/л}$, температура раствора 293 К , диэлектрическая проницаемость среды $80,1$.

18. Рассчитайте и постройте графическую зависимость энергии электростатического отталкивания двух толстых плоскопараллельных пластин от концентрации NaCl в водном растворе, изменяющейся от 1 до 10 ммоль/л . При расчете примите расстояние между пластинами 20 нм ; потенциал диффузного слоя $\varphi_\delta = 3 \cdot 10^{-2} \text{ В}$; температура 298 К , диэлектрическая проницаемость среды $78,2$.

19. Постройте график энергии взаимодействия плоскопараллельных пластин большой толщины в водном растворе одновалентного электролита по следующим данным: потенциал диффузного слоя $\varphi_\delta = 1 \cdot 10^{-2} \text{ В}$, $c_0 = 1 \text{ ммоль/л}$, константа Гамакера $A^* = 1,25 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, диэлектрическая проницаемость среды $80,1$. Значения энергии взаимодействия рассчитай-

те для расстояния между поверхностями пластин 5, 10, 20, 30 и 50 нм при 293 К.

20. Рассчитайте суммарную энергию взаимодействия ($U=U_3+U_M$) двух пластин, находящихся в водном растворе NaCl концентрации 4 ммоль/л, при расстояниях между их поверхностями 5, 10, 15, 30 и 60 нм. Используйте следующие данные: $\varphi_\delta = 3 \cdot 10^{-2}$ В, константа Гамакера $A^* = 3,5 \cdot 10^{-20}$ Дж, температура 300 К, диэлектрическая проницаемость среды 77,8. По полученным данным постройте график зависимости $U = f(h)$.

21. Рассчитайте и постройте потенциальную кривую взаимодействия сферических частиц диаметром 200 нм в водном растворе NaCl по следующим данным: потенциал $\varphi_\delta = 20$ мВ, константа Гамакера $A^* = 0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж, параметр $\chi = 1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ и температура 293 К. Значения суммарной энергии взаимодействия частиц определите при расстояниях между поверхностями 2, 5, 10, 20 40 нм.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается различие между лиофобными и лиофильными дисперсными системами? Приведите примеры этих систем.

2. Какие дисперсные системы называют седиментационно-устойчивыми? Примеры.

3. За счет каких процессов нарушается агрегативная устойчивость дисперсных систем? Примеры.

4. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы и как такие системы стабилизируют?

5. На что затрачивается работа при дроблении и измельчении материалов? Как можно уменьшить эту работу и повысить дисперсность материала?

6. Какой процесс называют коагуляцией? Приведите конкретные примеры протекания процессов коагуляции в природе, промышленности, быту.

7. Укажите различия между быстрой и медленной коагуляцией?

8. От каких факторов зависит скорость быстрой коагуляции в соответствии с теорией Смолуховского?

9. Что такое электролитная коагуляция, каков ее механизм в соответствии с теорией ДЛФО?

10. Как влияет заряд иона-коагулянта на величину порога коагуляции в случае частиц с низким и высоким зарядом поверхности?

11. В чем заключается правило Шульце-Гарди?

12. В чем заключается правило Эйлера-Корфа в применении к нейтрализационной коагуляции?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов. – М.: Химия, 1989. – 462 с.
3. Курс коллоидной химии: учебник / под ред. М.П. Сидоровой. – М., 1995. – 235 с.
4. Зимон А.Д. Коллоидная химия. – М.: ООО «Агар», 2003. – 320 с.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
6. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие / В.И. Баранова, Е.Е. Бирик, Н.М. Кожевникова, В.А. Малов. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
7. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии / Е.А. Амелина, В.Г. Бабик, С.П. Болотинцева и др.; под общей ред. А.В. Перцова. Ч. 3. – М.: МГУ, 1999. – 78 с.
8. Жуков Б.Д. Краткий курс физической и коллоидной химии: учеб. пособие для студ. технологич. спец. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. – 200 с.
9. Цыганкова Л.Е. Сборник задач по адсорбции и коллоидной химии. – Тамбов: Изд-во Тамбовского ун-та, 2000. – 66 с.
10. Кировская И.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления: учеб. пособие. – М., 1999. – 175 с.
11. Стаценко В.И. Термодинамика поверхностей и поверхностных явлений: учеб. пособие. – М.: МИФИ, 1999. – 110 с.
12. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие. – Липецк: Изд-во ЛЭГИ, 2000. – 79 с.
13. Пивинский Ю.Е. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем. – СПб.: ГТУ, 2001. – 167 с.
14. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. – 564 с.
15. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – М., 2013. – 464 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ И ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	5
Примеры решения задач	10
Задачи к разделу 1	12
Контрольные вопросы	14
2. АДсорбЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ	16
2.1. Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах.....	16
2.2. Адсорбция из растворов	20
Примеры решения задач	24
Задачи к разделу 2	32
Контрольные вопросы	36
3. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ	37
3.1. Строение мицеллы	39
Примеры решения задач	40
Задачи к разделу 3	44
Контрольные вопросы	48
4. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	49
4.1. Броуновское движение и диффузия в коллоидных системах.....	49
4.2. Седиментация и седиментационный анализ	50
4.3. Седиментационно-диффузионное равновесие.....	54
Примеры решения задач	54
Задачи к разделу 4	59
Контрольные вопросы	63
5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	64
Примеры решения задач	67
Задачи к разделу 5	69
Контрольные вопросы	71
6. УСТОЙЧИВОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	72
Примеры решения задач	77
Задачи к разделу 6	81
Контрольные вопросы	84
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	85

Учебное издание

ДЮЛЬДИНА Эльвира Владимировна

КЛОЧКОВСКИЙ Станислав Павлович

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебное пособие

2-е издание

Редактор Н.П. Боярова
Компьютерная верстка Т.В. Леонтьевой

Подписано в печать 17.11.2014. Рег. № 74-15. Формат 60х84/16. Бумага тип. № 1.
Плоская печать. Усл.печ.л. 5,50. Тираж 50 экз. Заказ 803.



Издательский центр ФГБОУ ВПО «МГТУ»
455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38
Полиграфический участок ФГБОУ ВПО «МГТУ»