

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. С. Карташинская, В. Г. Матвиенко

ПРАКТИКУМ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие
для обучающихся образовательных учреждений
высшего профессионального образования

Донецк
2021

УДК 544.77(076.5)
ББК 24.6я73
К27

Рекомендовано Ученым советом
ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»
в качестве учебно-методического пособия для обучающихся образовательных учреждений
высшего профессионального образования
(Протокол № 6 от 25.06.2021)

Рецензенты:

Алемасова Антонина Сергеевна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии ГОУВПО «ДОННУ»;

Волкова Елена Ивановна – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»;

Тюрина Т. Г. – доктор химических наук, заведующий отделом исследований радикальных реакций органической химии ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко».

Авторы:

Карташинская Елена Сергеевна – доктор химических наук, профессор кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»;

Матвиенко Виктор Григорьевич – кандидат химических наук, профессор кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ».

Карташинская Е. С.

К27 Практикум по коллоидной химии : учеб.-методич. пособие для обучающихся образоват. учреждений высш. проф. образования / Е. С. Карташинская, В. Г. Матвиенко / ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. общей, физической и органической химии. – Донецк : ДОННТУ, 2021. – 182 с.
ISBN

Учебно-методическое пособие содержит ключевые теоретические сведения по основным разделам коллоидной химии, примеры решения типовых задач, а также индивидуальные и тестовые задания, выполнение которых поможет студентам подготовиться к экзамену по коллоидной химии в очном и дистанционном формате.

Пособие предназначено студентам-химикам очной и заочной форм обучения направлений подготовки 18.03.01 «Химическая технология», а также преподавателям для организации и проведения практических, расчетных и зачетно-экзаменационных видов деятельности по поверхностным явлениям и дисперсным системам.

УДК 544.72:544.77
ББК 24.6

ISBN

© Е. С. Карташинская, В. Г. Матвиенко, 2021
© ГОУ ВПО «Донецкий национальный
технический университет», 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕДМЕТА КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ.....	12
1.1 Основные признаки гетерогенных дисперсных систем.....	12
1.2 Особенности энергетического состояния молекул поверхностного слоя конденсированных тел и геометрическая характеристика поверхности.....	13
<i>Тест</i>	16
2 ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ	18
2.1 Термодинамические параметры поверхностного слоя.....	18
2.2 Внутренняя (полная) поверхностная энергия.....	19
2.3 Температурная зависимость поверхностного натяжения и внутренней поверхностной энергии.....	19
2.4 Методы термодинамического описания поверхностных явлений.....	20
<i>Примеры решения задач</i>	21
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	23
<i>Тест</i>	24
3 АДСОРБЦИЯ.....	25
3.1 Типы адсорбции.....	25
3.2 Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса	29
3.3 Адсорбция на границе жидкость – газ. Поверхностная активность.....	30
3.4 Теории адсорбции.....	32
3.5 Адсорбция на пористых телах.....	40
3.6 Селективная адсорбция из растворов.....	42
<i>Примеры решения задач</i>	43
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	46
<i>Тест</i>	48

4	АДГЕЗИЯ МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ АДГЕЗИИ.....	53
4.1	Адгезия. Работа адгезии	53
4.2	Смачивание. Краевой угол смачивания	54
4.3	Связь работы адгезии с краевым углом	56
	<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>57</i>
	<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	<i>58</i>
	<i>Тест</i>	<i>59</i>
5	КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	61
	<i>Примеры решения задач</i>	<i>63</i>
	<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	<i>65</i>
	<i>Тест</i>	<i>66</i>
6	ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ.....	68
6.1	Механизм образования.....	68
6.2	Строение двойного электрического слоя.....	69
6.3	Строение коллоидной мицеллы.....	72
6.4	Электрокинетический потенциал.....	74
6.5	Термодинамика образования ДЭС. Уравнение Липпмана...	75
6.6	Уравнение электрокапиллярной кривой.....	76
6.7	Влияние электролитов на ДЭС.	
	Перезарядка поверхности.....	77
	<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>80</i>
	<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	<i>81</i>
	<i>Тест.....</i>	<i>81</i>
7	ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ.....	85
7.1	Электроосмос.....	86
7.2	Электрофорез.....	87
7.3	Потенциал течения и седиментации.....	90
	<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>92</i>
	<i>Задачи для самостоятельного решения.....</i>	<i>94</i>

	<i>Тест</i>	96
8	ГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	99
8.1	Классификация дисперсных систем.....	99
8.2	Методы получения коллоидных систем.....	102
8.3	Правило фаз Гиббса для дисперсных систем.....	104
8.4	Молекулярно-кинетические свойства свободнодисперсных систем.....	105
	<i>Примеры решения задач</i>	107
	<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	108
	<i>Тест</i>	110
9	ОБРАЗОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ	113
9.1	Термодинамика образования новой фазы.....	113
9.2	Кинетика образования новой фазы в системе жидкость–твердое.	116
9.3	Управление степенью дисперсности.....	117
9.4	Влияние дисперсности на реакционную способность.....	118
9.5	Влияние дисперсности на растворимость вещества и равновесие химической реакции.....	118
9.6	Влияние дисперсности на температуру фазовых переходов	120
	<i>Примеры решения задач</i>	121
	<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	122
	<i>Тест</i>	123
10	УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	126
10.1	Седиментационная устойчивость дисперсных систем.....	126
10.2	Седиментационный анализ.....	128
10.3	Агрегативная устойчивость дисперсных систем.....	131
10.4	Кинетика коагуляции.....	136
10.5	Коагуляция зольей электролитами.....	139
10.6	Условия термодинамической устойчивости дисперсных систем.....	141
	<i>Примеры решения задач</i>	142

	<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	145
	<i>Тест</i>	149
11	ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ....	154
11.1	Рассеяние света в коллоидных системах.....	154
11.2	Оптические методы исследования коллоидных систем.....	156
	<i>Примеры решения задач</i>	159
	<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	161
	<i>Тест</i>	164
12	ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	166
12.1	Эмульсии, их стабилизация и разрушение.....	166
12.2	Пены, стабилизация и разрушение.....	169
12.3	Аэрозоли. Устойчивость и разрушение.....	170
12.4	Суспензии. Обеспечение их устойчивости.....	170
12.5	Гели.....	171
	<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	172
	<i>Тест</i>	174
	ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	178
	КЛЮЧ К ТЕСТАМ	180
	Приложение 1	181

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина рассматривает вопросы, связанные с дисперсными системами и поверхностными явлениями, возникающими на границе раздела фаз. Современная коллоидная химия – это наука на стыке химии, физики, биологии. Она изучает адгезию, адсорбцию, смачивание, коагуляцию, электро-поверхностные явления в дисперсных системах, необходима при разработке технологии строительных материалов, бурения горных пород, в золь-гель-технологиях. Предмет играет фундаментальную роль в современной нанотехнологии, медицине, биологии, геологии, технологии производства сырья, продуктов питания и товаров различного назначения.

Целью освоения дисциплины является формирование профессиональной компетентности выпускника, получение студентами знаний о свойствах веществ, находящихся в дисперсном состоянии, о поверхностных явлениях на границе раздела фаз, раскрытие сути и возможности использования достижений коллоидно-химической науки в нанотехнологиях и в решении экологических проблем, формирование представлений о возможности применения законов и методов коллоидной химии в профессиональной деятельности.

Данная дисциплина не только закладывает фундамент для последующего изучения специальных технологических дисциплин, но и формирует у будущих специалистов научный взгляд на мир в целом, расширяет и углубляет их мировоззрение. Она способствует формированию инженерного мышления, углубляет и объединяет фундаментальные знания основных законов природы, которые были изучены при изучении предыдущих дисциплин, и является теоретической основой разнообразных технологических процессов. Учебно-методическое пособие нацеливает студента на осмысленное, творческое изучение основных разделов курса коллоидной химии:

- 1) основные закономерности протекания адсорбции;
- 2) капиллярные явления и смачивание;
- 3) классификация гетерогенных дисперсных систем и их отдельные представители;
- 4) электрокинетические явления.

Все разделы взаимосвязаны и для того, чтобы более глубоко понять закономерности того или иного процесса, надо использовать комплекс знаний по всем разделам коллоидной химии. Кроме изложенных методических указаний по изучению теоретического курса коллоидной

химии, в данном пособии приведены примеры решения типовых задач, сопровождаемые подробными комментариями, а также ряд тестовых вопросов, позволяющих оценить усвоение материала студентами особенно в условиях дистанционного или заочного обучения.

Критерием знания материала по отдельным темам является выполнение индивидуальных домашних заданий, а также тематических тестов. Индивидуальные домашние задания содержат десять заданий по всем темам курса, соответствующие варианты приведены в таблице.

ВАРИАНТЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Вариант	Номер темы									
	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12
1	1	10	10	1	3	4	5	6	11	7
2	10	1	9	2	4	5	6	7	12	8
3	3	9	8	3	5	6	7	8	13	9
4	9	3	7	4	6	7	8	9	14	10
5	5	8	6	5	7	8	9	10	15	11
6	8	5	5	6	8	9	10	11	16	12
7	7	1	4	7	9	10	11	12	17	13
8	1	7	3	8	10	1	12	13	18	14
9	9	4	2	9	11	2	13	14	19	15
10	4	9	1	10	12	3	14	15	20	16
11	2	5	1	1	13	4	15	16	21	17
12	5	2	2	2	14	5	21	17	22	18
13	4	6	3	3	15	6	22	18	23	19
14	6	4	4	4	16	7	23	19	24	20
15	6	3	5	5	17	8	24	20	25	1
16	3	6	6	6	18	9	25	1	26	2
17	8	2	7	7	19	10	1	2	27	3
18	2	8	8	8	20	1	2	3	28	4
19	10	7	9	9	1	2	3	4	29	5
20	7	10	10	10	2	3	4	5	30	6

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно дисциплина «поверхностные явления и дисперсные системы» называется коллоидной химией. Это связано с тем, что в 1861 г. английский химик Томас Грэм (1805-1869), один из основателей и первый президент Лондонского химического общества, опубликовал работу, в которой сделал попытку классифицировать вещества по способности их растворов кристаллизоваться и диффундировать через полупроницаемые мембраны. Все вещества были им разделены на два класса: кристаллоиды (быстро диффундируют и способны к кристаллизации) и коллоиды (не диффундируют и не кристаллизуются). Согласно представлений Грэма коллоиды, в отличие от кристаллоидов, не дают истинных растворов, имеют повышенную вязкость, неустойчивы во времени и в большинстве по своему физическому состоянию напоминают клеи (клей по гречески – “colla”). К таким веществам он отнес такие природные соединения как оксиды алюминия, железа, цинка, белки, танин, декстрины, крахмал, агар-агар, казеин и т.д. Однако уже к концу девятнадцатого века были сформулированы представления о коллоидах не как об особом классе веществ, а как о состоянии, присущем многим веществам, в том числе и кристаллоидам. Позднее это положение было подтверждено многими работами и показано, что даже такие кристаллические вещества как поваренная соль и металлы могут быть переведены в коллоидное состояние. Так, хлорид натрия в воде диссоциирует на ионы и дает истинные растворы, а в бензоле или эфире можно приготовить коллоидные растворы NaCl; сера в этиловом спирте растворяется с образованием истинного раствора, в воде легко получить ее коллоидные растворы. Таким образом, термин “коллоид” означает особое состояние вещества, в котором могут находиться практически все известные тела. Это состояние характеризуется высокой степенью раздробленности (дисперсности) вещества, развитой удельной поверхностью с присущими ей многочисленными поверхностными явлениями. В связи с этим более современным наименованием дисциплины является не «коллоидная химия», а «поверхностные явления и дисперсные системы».

Существуют и другие названия этому курсу: «капиллярная химия», «физическая химия реальных тел». Все они в той или иной степени отражают его содержание. Так, к дисперсным явлениям относятся явления, наблюдаемые в капиллярах и узких порах, а большинство реальных тел существует в коллоидном состоянии. То есть коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем

– это наука о реальных системах, которые существуют в окружающем нас пространстве.

Поверхностные явления свойственны всем конденсированным телам, имеющим реальные физические поверхности, которые отделяют их от других тел – твердых, жидких или газообразных. К поверхностным явлениям относятся процессы, которые происходят на границе раздела фаз и возникают в результате взаимодействия сопряженных фаз, а именно: адгезия, смачивание, адсорбция, капиллярные явления, образование двойного электрического слоя. Наиболее четкие проявления и особое значение поверхностные явления имеют для систем, у которых хотя бы один компонент находится в дисперсном (раздробленном) состоянии, то есть для гетерогенных дисперсных систем.

К гетерогенным дисперсным системам можно отнести сыпучие и пористые тела, нефть, полимеры, строительные материалы, почвы, сплавы, волокна, биологические ткани (человек – живой коллоид: тело человека содержит гели и растворы высокомолекулярных соединений, а кровь состоит из золь, макромолекул и капель эмульсий), моющие средства, продукты питания, лекарства, краски, бумагу, косметику, облака, пыль, туманы и т.д.

Если в макроскопическом теле количество молекул, лежащих на поверхности, составляет очень малую долю от их общего числа, то по мере диспергирования эта доля растет. Нетрудно доказать, что в процессе диспергирования при неизменном химическом составе и агрегатном состоянии измельчаемого тела резко возрастает площадь поверхности. Этот факт вполне понятен, поскольку в высокодисперсных системах суммарная площадь поверхности раздела фаз (S_{Σ}), которая обусловлена степенью раздробленности вещества, может достигать огромных размеров. Сказанное выше можно объяснить на следующем примере. Так, если рассматривать диспергированное вещество с частицами кубической формы, то при ребре частицы $l=1$ см объем вещества в 1 см^3 (1 частица) имеет площадь, равную $S=6 \text{ см}^2$; если же размеры ребра куба уменьшить на порядок и принять равным $l=1$ мм, то тот же объем вещества в 1 см^3 , который теперь будет состоять из 10^3 частиц будет иметь площадь $S_{\Sigma}=60 \text{ см}^2$, если и дальше идти в сторону дробления вещества, то при ребре кубической частицы $l=1$ мкм, объем вещества в 1 см^3 , представленного 10^{12} частицами, имеет $S_{\Sigma}=60\,000 \text{ см}^2$, а для частицы с ребром $l=1$ нм и, соответственно, количеством частиц 10^{21} суммарная площадь поверхности составит $S_{\Sigma}=60\,000\,000 \text{ см}^2$ ($6\,000 \text{ м}^2$).

Посмотрим, что происходит при образовании новой поверхности:

- разрыв химических связей поверхностных атомов;

- ослабление физического взаимодействия атомов на поверхности;
- изменение реакционной способности на поверхности;
- изменение химического состава поверхности за счет адсорбции.

При этом, естественно, изменяются и, очень сильно, свойства вещества: температура фазовых переходов, электропроводность, реакционная способность и т.д. Таким образом, поверхностный слой по своим физико-химическим свойствам представляет собой фактически другой материал. С увеличением степени дробления увеличивается суммарная поверхность раздела (S_{Σ}), а значит, физико-химические свойства изменяются сильнее. У веществ могут появляться новые не характерные им свойства: так, мука, текстиль, уголь в пылевидном состоянии вызывают взрыв. И поэтому, очень часто поведение гетерогенной дисперсной системы во многом определяется именно свойствами поверхностного слоя, которые отличаются от свойств объемной фазы.

Поскольку многие технологические процессы протекают в дисперсных системах, то поверхностные явления играют определяющую роль при протекании измельчения, гранулирования, фильтрации, спекания, синтеза новых материалов, образования новой фазы, коррозии, склейки, крашения, печатания и т.п. и сопровождаются поверхностными явлениями, такими как адсорбция, адгезия, смачивание, капиллярные явления, возникновение двойного электрического слоя.

Представления коллоидной химии используются в сфере:

- материаловедения – "нанохимия", порошковая металлургия, механохимия и т.д.;
- строительных материалов – бетоны, пенопласты, краски;
- экологии – аэрозоли, очистка вод, пыль;
- медицины – биологические процессы, механизмы воздействия на организм;
- метеорологии – облака, туманы;
- почвоведения – капиллярные эффекты;
- косметологии, фармацевтики – изготовление косметических и лекарственных средств;
- пищевой промышленности – изготовление шоколада, майонеза, маргарина, пр.;
- текстильной и бумажной промышленности – качество покраски, печати.

Ежегодно изготавливаются миллионы тонн веществ в коллоидном состоянии. Коллоидная химия стала родоначальницей новых дисциплин «нанохимии» и «супрамолекулярной химии».

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕДМЕТА КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

1.1. Основные признаки гетерогенных дисперсных систем

Различают гомогенные и гетерогенные дисперсные системы. Гомогенные (однородные, однофазные) дисперсные системы – это истинные растворы, в которых измельченное вещество имеет молекулярные размеры. Такие системы являются объектами изучения общей, физической, неорганической и органической химии. Объектами же изучения коллоидной химии являются гетерогенные дисперсные системы. Гетерогенные (неоднородные, многофазные) дисперсные системы состоят как минимум из двух фаз. Именно гетерогенные дисперсные являются объектами изучения коллоидной химии.

Гетерогенным дисперсным системам свойственны два основных признака: гетерогенность (качественный признак) и дисперсность (количественный признак).

Гетерогенность – многофазность системы. Гетерогенная – это такая система, у которой разные части системы могут различаться по химическому составу и/или термодинамическим свойствам. Гетерогенная дисперсная система состоит, по меньшей мере, из двух фаз, одна из которых является сплошной фазой. Эта фаза называется дисперсионная среда. Вторая фаза диспергирована (измельчена) и распределена в первой. Измельченная фаза в системе может находиться в виде таких дисперсий: поверхностных слоев, капилляров, нитей, поверхностных пленок, капель, частиц в различном агрегатном состоянии и с разной геометрической формой. Измельченная фаза называется дисперсная фаза. Граница раздела фаз называется межфазной поверхностью деления.

Принимая во внимание агрегатное состояние дисперсионной среды и дисперсной фазы, гетерогенные дисперсные системы обозначают как дробь, в числителе которой приводится агрегатное состояние дисперсной фазы, а в знаменателе – агрегатное состояние дисперсионной среды. Например, туман обозначается как «ж/г», а суспензия – как «т/ж».

Дисперсность (раздробленность, измельчение по латыни – “dispersus”) характеризуется тремя основными величинами:

- наименьший размер частиц дисперсной фазы, a [м]: для частиц сферической формы наименьший размер это диаметр, для частиц кубической формы – ребро;

- дисперсность (D) – величина, обратно пропорциональная наименьшему линейному размеру частиц $[D] = \text{м}^{-1}$:

$$D = 1/a; \quad (1.1)$$

- удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ – это межфазная поверхность ($S_{1,2}$), приходящаяся на единицу объема (V) или единицу массы (m):

$$S_{\text{уд}}^V = \frac{S_{1,2}}{V}, \quad [S_{\text{уд}}^V] = \text{м}^2/\text{м}^3 = \text{м}^{-1}; \quad (1.2)$$

$$S_{\text{уд}}^m = \frac{S_{1,2}}{m}, \quad [S_{\text{уд}}^m] = \text{м}^2/\text{кг}; \quad (1.3)$$

- для кубических частиц: $S_{\text{уд}}^V = \frac{6l^2n}{l^3n} = \frac{6}{l} = 6D;$ (1.4)

- для волокон: $S_{\text{уд}}^V = \frac{4l^2n}{l^3n} = \frac{4}{l} = 4D;$ (1.5)

- для пленок: $S_{\text{уд}}^V = \frac{2l^2n}{l^3n} = \frac{2}{l} = 2D;$ (1.6)

- для сферы: $S_{\text{уд}}^V = \frac{\pi d^2n}{1/6\pi d^3n} = \frac{6}{d} = 6D.$ (1.7)

В общем виде: $S_{\text{уд}}^V = \frac{k}{d} = kD, S_{\text{уд}}^m = \frac{S_{1,2}}{m} = \frac{S_{1,2}}{\rho V} = \frac{kD}{\rho},$ (1.8)

где k – коэффициент формы.

Наибольшую $S_{\text{уд}}$ имеют коллоидные растворы, которые с наименьшим размером частиц находятся между грубодисперсными системами и истинными растворами. У истинных растворов межфазные поверхности отсутствуют. Важной характеристикой поверхности в случае, когда поверхность неплоская, является ее кривизна (H) – это $1/2$ производной площади по объему:

$$H = \frac{1}{2} \frac{dS}{dV}. \quad (1.9)$$

Если центр окружности находится внутри тела, то кривизна – положительная (выпуклая поверхность), если вне его, то кривизна – отрицательная (вогнутая поверхность).

1.2. Особенности энергетического состояния молекул поверхностного слоя конденсированных тел и геометрическая характеристика поверхности

Процессы, которые происходят на границе раздела конденсированных фаз и возникают в результате их взаимодействия, обусловлены особым энергетическим состоянием молекул поверхностного слоя и могут быть

описаны только с использованием новых физических величин: σ (поверхностное натяжение), работа выхода, внутреннее давление.

Молекулы поверхностного слоя диспергированного тела находятся в контакте одновременно с двумя разными фазами и, таким образом, находятся в ином состоянии, нежели молекулы внутри объемных фаз. Эта неодинаковость порождает ненасыщенное поле межмолекулярных сил.

Поверхностный слой жидкости постоянно обновляется. Толщина его зависит от межмолекулярного взаимодействия и составляет несколько молекулярных размеров для растворов; внутренняя граница поверхностного слоя определяется по изменению ее структуры. Вообще принято, что для индивидуальных веществ толщина поверхностного слоя равна молекулярным размерам и составляет 10^{-7} см. Плотность поверхностного слоя колеблется от плотности жидкости до плотности газовой фазы. Время пребывания молекул в поверхностном слое $\sim 10^7$ с. Для жидкости благодаря высокой подвижности молекул, находящихся в поверхностном слое, ее поверхность сплошная и энергетически однородная (эквипотенциальная). Для многокомпонентных систем толщина поверхностного слоя жидких тел в зависимости от составляющих их свойств может иметь значительно большие размеры. Силы межмолекулярного взаимодействия в твердом теле значительно выше. Значит и время пребывания молекул в поверхностном слое больше, примерно $\tau=10^{32}$ с. Малая подвижность атомов в поверхностном слое твердого тела обеспечивает неизменность его формы во времени. Поверхность его неоднородна (шероховатая) и практически не бывает эквипотенциальной. В системах твердая фаза – другая фаза межфазная поверхность определяет профиль твердого тела.

Для определения особенностей энергетического состояния молекул поверхностного слоя рассмотрим поверхность воды, граничащей с воздухом. В любой момент на поверхности находится определенное количество молекул. Выделим условно одну молекулу воды, которая находится внутри объемной фазы (молекула «1») и в поверхностном слое (молекула «2»).

Очевидно, что молекула «1» одинаково взаимодействует по всем направлениям и равнодействующая всех сил, действующих на нее, близка к нулю ($F_{равн.}=0$). Другое дело для молекулы «2», для которой взаимодействия со стороны газовой фазы практически отсутствуют и равнодействующая сил межмолекулярных взаимодействий этой молекулы отлична от нуля ($F_{равн.}\neq 0$) и направлена внутрь жидкости. Втягивая поверхностные молекулы внутрь, тело как бы стремится уменьшить свою поверхность. Увеличение межфазной поверхности требует работы W для разрыва межмолекулярных связей.

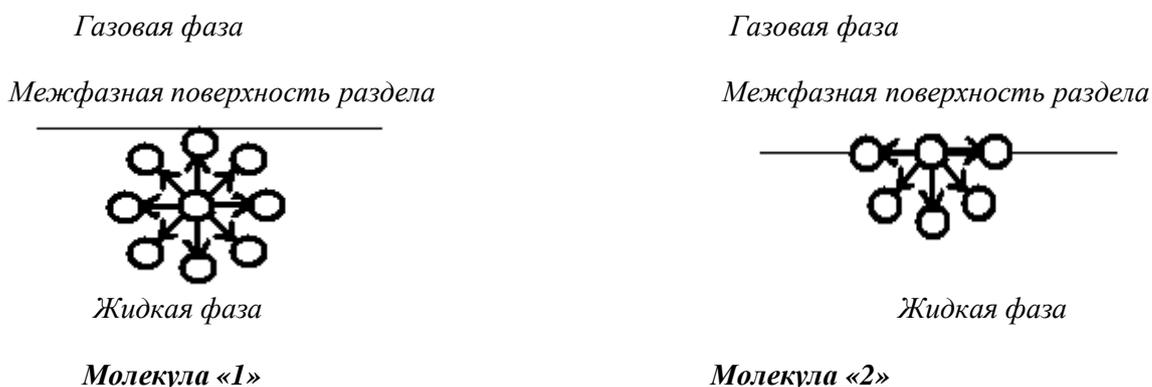


Рис.1.1. Межмолекулярные взаимодействия молекулы «1» и молекулы «2»

Таким образом, молекулы поверхностного слоя имеют большой запас потенциальной энергии, и в целом на поверхности возникает избыток энергии, который получил название избыточной свободной энергии поверхности. Если процесс образования новой поверхности осуществляется обратно в изобарно-изотермических условиях, то численно избыточная свободная энергия поверхности равна:

$$\Delta G = -W = \sigma \cdot S, \quad (1.10)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения или поверхностное натяжение; он численно равен работе обратимого создания единицы поверхности; S – площадь поверхности.

То есть, любая поверхность имеет избыточную энергию, характеризующуюся величиной изменения энергии Гиббса ΔG . Величина ΔG , относящаяся к единице поверхности, называется поверхностным натяжением. Таким образом, σ можно рассматривать как работу, затраченную на разрыв межатомных или межмолекулярных связей, то есть это работа обратимого образования единицы поверхности в изобарно-изотермическом процессе. Если одна из фаз является жидкой, то поверхностное натяжение можно рассматривать как силу, действующую тангенциально поверхности (вдоль нее) и препятствующей увеличению поверхности.

Поверхностное натяжение имеет две единицы измерения в системе СИ $[\sigma]=\text{Дж}/\text{м}^2$; $\text{Н}\cdot\text{м}/\text{м}^2=\text{Н}/\text{м}$ и в СГС: $\text{эрг}/\text{см}^2$; $\text{дин}/\text{см}$; $1 \text{ Н}/\text{м}=1000 \text{ дин}/\text{см}$.

Чем сильнее межмолекулярные связи в веществе, тем больше величина σ на его межфазной поверхности. Отсюда для H_2O $\sigma=0,0721 \text{ Дж}/\text{м}^2$, для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – $0,0221 \text{ Дж}/\text{м}^2$, в металлах атомы связаны сильнее, поэтому для ртути – $0,473 \text{ Дж}/\text{м}^2$; для железа – $4,0 \text{ Дж}/\text{м}^2$; а для алмаза $\sigma=11,4 \text{ Дж}/\text{м}^2$, что является максимальным значением поверхностного натяжения.

Для индивидуальных веществ поверхностное натяжение является термодинамической характеристикой поверхностной энергии, которая возникает вследствие некомпенсированности энергии поверхностных атомов, молекул, частиц. На величину σ влияют параметры состояния поверхности, а именно, температура, заряд, примеси ПАВ.

ТЕСТ

1. К признакам коллоидных систем относятся:
 - (a) анизотропия;
 - (b) гетерогенность;
 - (c) гомогенность;
 - (d) дисперсность.
2. Гетерогенной является система:
 - (a) лед, плавающий в воде;
 - (b) раствор поваренной соли;
 - (c) чай с сахаром;
 - (d) взбитые сливки.
3. Удельная поверхность частиц в форме бруска со стороной a можно рассчитать по формуле:
 - (a) $a/2$;
 - (b) $a/4$;
 - (c) $2/a$;
 - (d) $4/a$.
4. У какого вещества из приведенных ниже поверхностное натяжение имеет наибольшую величину?
 - (a) вода;
 - (b) бензол;
 - (c) гексан;
 - (d) октан.
5. Мел измельчили различным образом с образованием частиц различного размера сферической формы. В каком случае дисперсность будет выше?
 - (a) у частиц с размером 1 мм;
 - (b) у частиц с размером 50 мкм;
 - (c) у частиц с размером 5 мкм;
 - (d) у частиц с размером 20 мкм.

6. Имеется порошок активированного угля с частицами различного размера сферической формы. В каком случае удельная поверхность этого адсорбента будет выше?
- (a) если частицы размером 0,5 мм;
 - (b) если частицы размером 2 мкм;
 - (c) если частиц размером 50 нм;
 - (d) если частиц размером 10 мкм.
7. Единицей измерения поверхностного натяжения не является:
- (a) Н/м;
 - (b) Па·с;
 - (c) Дж/м²;
 - (d) эрг/см².
8. Поверхностное натяжение - это:
- (a) сила, действующая на единицу периметра контура поверхности, стремящаяся сократить эту поверхность;
 - (b) сила, действующая на любое физическое тело вблизи поверхности астрономического объекта;
 - (c) сила, возникающая между соприкасающимися телами при их относительном движении;
 - (d) сила, возникающая в теле в результате его деформации и стремящаяся вернуть его в исходное состояние.
9. Чем обусловлена избыточная свободная энергия поверхности:
- (a) равнодействующая сил межмолекулярных взаимодействий молекул поверхностного слоя отлична от нуля;
 - (b) равнодействующая сил межмолекулярных взаимодействий молекул поверхностного слоя равна нулю;
 - (c) равнодействующая сил межмолекулярных взаимодействий молекул поверхностного слоя отлична от единицы;
 - (d) равнодействующая сил межмолекулярных взаимодействий молекул поверхностного слоя равна единице;
10. Поверхностное натяжение нельзя рассматривать как:
- (a) работу разрыва межатомных или межмолекулярных связей в веществе;
 - (b) работу обратимого образования единицы поверхности в изобарно-изотермическом процессе;
 - (c) изменение энергии Гиббса, приходящейся на единицу поверхности;
 - (d) теплоту образования единицы площади поверхности.

2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

2.1 Термодинамические параметры поверхностного слоя

Все поверхностные явления, вызванные наличием избыточной энергии удобно классифицировать, используя объединенное уравнение I и II начала термодинамики. Его дифференциальная форма:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (2.1)$$

где G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объем; P – давление; σ – поверхностное натяжение; s – площадь поверхности; μ_i – химический потенциал i -го компонента; n_i – число молей i -го компонента; φ – электрический потенциал; q – количество электричества (заряд).

Уравнение (2.1) выражает прирост энергии Гиббса через алгебраическую сумму приростов других видов энергии, которые свойственны явлениям на межфазной поверхности.

Поверхностная энергия σds может превращаться в:

- 1) энергию Гиббса (что соответствует изменению реакционной способности);
- 2) теплоту (соответствует процессам адгезии и смачивания);
- 3) механическую энергию (капиллярные явления);
- 4) химическую энергию (процессы адсорбции);
- 5) электрическую (электрические и электрокинетические явления).

При постоянных параметрах состояния T, p, n_i, q :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P,n_i,q}, \quad (2.2)$$

то есть σ является частной производной энергии Гиббса по площади межфазной поверхности при $T, p, n_i, q = \text{const}$.

Если объединенное уравнение I и II начала термодинамики записать относительно других термодинамических потенциалов (U, F, H), то при постоянстве других параметров системы получим:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i,q}; \quad \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i,q}; \quad \sigma = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,P,n_i,q}. \quad (2.3)$$

В таком случае σ есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при

постоянстве соответствующих параметров системы. Т. к. легче всего обеспечить постоянство давления и температуры, то и поверхностное натяжение чаще всего выражают через производную от энергии Гиббса.

2.2. Внутренняя (полная) поверхностная энергия

Для конденсированных систем сжимаемость очень мала, поэтому для них можно считать, что внутренняя энергия системы U равна энтальпии системы H и свободная энергия Гиббса системы равна свободной энергии Гельмгольца системы, то есть $G=F$. Тогда можно записать:

$$\Delta U = \Delta G + T\Delta S. \quad (2.4)$$

Соответственно, для удельной внутренней энергии системы U_s :

$$\Delta U_s = \Delta G_s + T\Delta S_s. \quad (2.5)$$

Поскольку для индивидуального вещества $\Delta G_s = \sigma$, а в соответствии со II началом термодинамики $\Delta S_s = q_s/T$, где q – количество теплоты, необходимое для образования единицы поверхности, то можно записать:

$$\Delta U_s = \sigma + q_s. \quad (2.6)$$

То есть, внутренняя энергия поверхности состоит из энергии Гиббса (σ) и теплоты образования единицы поверхности ($\Delta U_s > \sigma$). Поэтому ее называют полной поверхностной энергией.

2.3 Температурная зависимость поверхностного натяжения и полной внутренней поверхностной энергии

Температурная зависимость поверхностного натяжения σ и полной внутренней поверхностной энергии вытекает из объединенного уравнения I и II начала термодинамики (2.1). Предположим, что параметры состояния P, s, n_i, q – постоянные, тогда $dG = -SdT$ и, соответственно:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,s,n_i,q} = -S. \quad (2.7)$$

Точно так же на единичной поверхности:

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_{P,s,n_i,q} = -S_s. \quad (2.8)$$

Для равновесного процесса $S_s = \frac{q_s}{T}$. Тогда: $q_s = -\left(\frac{\sigma G_s}{\sigma T}\right)T$; учитывая, что $G_s = \sigma$, запишем:

$$\Delta U_s = \sigma + q_s = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (2.9)$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса-Гельмгольца и устанавливает зависимость σ и U_s от температуры. Сделаем анализ уравнения: $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения σ . Поскольку q_s всегда больше нуля, то, значит, и $-T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) > 0$. Т.е. с увеличением температуры поверхностное натяжение уменьшается, причем линейно.

2.4 Методы термодинамического описания поверхностных явлений

В термодинамическом описании поверхностных явлений используют два метода: метод «слоя конечной толщины» и метод избыточных величин Гиббса.

Метод «слоя конечной толщины».

В этом случае за толщину поверхностного слоя принимается расстояние по обеим сторонам от границы разделения фаз, на которой свойства поверхностного слоя не отличаются от свойств объемной фазы. Все изменения термодинамических величин в системе на примере изменения свободной энергии Гиббса могут быть рассчитаны следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_{сл} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_{сл}^V + \sigma s, \quad (2.10)$$

где $\Delta G_1, \Delta G_2$ – соответственно свободные энергии Гиббса контактирующих фаз; $\Delta G_{сл}^V$ – свободная энергия Гиббса «слоя конечной толщины»; σs – свободная энергия Гиббса поверхностного слоя.

Практически невозможно определить $\Delta G_{сл}^V$, так как отсутствуют четкие границы поверхностного слоя и объемов фаз. Метод точный, но используется редко.

Метод избыточных величин Гиббса.

Гиббс предложил не учитывать геометрические параметры поверхностного слоя, а все изменения термодинамических параметров слоя в сравнении со свойствами объемной фазы относить только к площади поверхностного слоя, которая не имеет толщины. Тогда:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \sigma \cdot s. \quad (2.11)$$

В этом случае поверхность характеризуется избыточными термодинамическими параметрами, которые отражают проявления действия избыточной поверхностной энергии. Метод используется чаще, поскольку расчет более прост.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

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

Решение:

Поскольку $S_{\text{уд}} = S/V$, то общая поверхность частиц коллоидного золота равна: $S = S_{\text{уд}} \cdot V$.

Удельная поверхность кубических частиц: $S_{\text{уд}} = 6D$.

Объем золь золота связан с массой золь: $V = m/\rho$.

Тогда общая площадь всех кубиков золота составит:

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

а покрыть ими можно будет площадь $30,61:6 = 5,10 \text{ м}^2$.

Пример 2. Коллоидные частицы золота имеют дисперсность $D = 10^8 \text{ м}^{-1}$. Какой длины (L) будет нить, если 1 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота составляет $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

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

Длина ребра кубика обратно пропорциональна дисперсности: $l = 1/D$.

Число частиц золь равно общему объему золь $V_{\text{общ}}$, деленному на объем одного кубика золота $V_{\text{куб}}$: $n = V_{\text{общ}}/V_{\text{куб}}$.

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

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

Тогда длина нити золота будет равна:

$$L = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{куб}}} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^3} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^2} = \frac{m}{\rho} \cdot D^2$$

$$L = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{19,6 \cdot 10^3} \cdot (10^8)^2 = 5,1 \cdot 10^8 \text{ м} = 5,1 \cdot 10^5 \text{ км}.$$

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

Решение:

Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению: $G = \sigma \cdot s$.

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

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

С другой стороны: $V = m/\rho$.

Тогда: $s = S_{уд} \cdot V = 6D \cdot m/\rho$

Энергия Гиббса поверхности равна: $G = \sigma \cdot s = \sigma \cdot 6D \cdot m/\rho$,

$$G_s = 72,75 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \cdot \frac{4 \cdot 10^{-3}}{0,998 \cdot 10^3} = 87,47 \text{ Дж.}$$

Пример 4. Коллоидный раствор колларгола содержит частицы серебра с диаметром 6×10^{-8} см. Определите число частиц, образующихся при диспергировании 0,5 см³ серебра, удельную поверхность золя и суммарную поверхность частиц, если они имеют: а) сферическую форму с диаметром (d) $6 \cdot 10^{-8}$ см; б) кубическую с длиной ребра (l) 10^{-6} см.

Решение:

Зная радиус, можно рассчитать объем одной частицы (сферической)

$$V_{ч} = 4/3\pi r^3 = 4/3 [3,14 (3 \cdot 10^{-8})^3] = 113,04 \times 10^{-24} \text{ см}^3$$

$$V_{куб. част.} = l^3 = (10^{-6})^3 = 10^{-18} \text{ см}^3$$

Теперь определим число частиц:

$$n = V_{дисп. фазы} / V_{ч} = 0,5 / 113,04 \times 10^{-24} = 4,4 \times 10^{21} \text{ (сферических)}$$

$$n = V_{дисп. фазы} / V_{ч} = 0,5 / 10^{-18} = 0,5 \cdot 10^{18} \text{ (кубических)}$$

Удельную поверхность системы, содержащей сферические частицы, можно вычислить по формуле:

$$S_{уд} = 3/r = 3 / (3 \cdot 10^{-8}) = 10^8 \text{ см}^{-1};$$

$$S_{уд. куб} = 6/l = 6 / (10^{-6}) = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}.$$

Зная $S_{уд}$ и суммарный объем частиц дисперсной фазы, найдем суммарную поверхность частиц:

$$S_{сумм} = S_{уд} \cdot V_{д.ф.} = 10^8 \cdot 0,5 = 5 \cdot 10^7 \text{ см}^2 \text{ (сферич.)}; S_{куб.} = 6 \cdot 10^6 \cdot 0,5 = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^2$$

Или иначе:

$$S_{сумм} = n \cdot S_{ч} = n \cdot 4\pi r^2 = 4,4 \cdot 10^{21} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot (6 \cdot 10^{-8})^2 = 4,97 \cdot 10^7 \approx 5 \cdot 10^7 \text{ см}^2.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 75% (масс.) и дисперсностью 2 мкм^{-1} при 313К. Плотность бензола при данной температуре равна $0,858 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $32,0 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $(d\sigma/dT) = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.
Ответ: 3,81 Дж.
2. Определить поверхностную энергию 1 кг системы, содержащей частицы кварца кубической формы с ребром 10^{-7} м . Плотность кварца $2,76 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная поверхностная энергия 740 мДж/м^2 .
Ответ: 16,1 кДж.
3. При конденсации тумана, состоящего из капель кадмия, образовалось $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ жидкого кадмия. Поверхностное натяжение при температуре конденсации равно 570 мДж/м^2 . Свободная поверхностная энергия всех капель составляла 53 Дж. Вычислите дисперсность и диаметр капель жидкого кадмия.
Ответ: $1,2 \text{ мкм}^{-1}$; 0,81 мкм.
4. Золь ртути состоит из сферических частиц диаметром $d = 6 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из $2,5 \text{ см}^3$ ртути?
Ответ: $2,5 \text{ м}^2$.
5. Вычислите суммарную поверхность 250 г угольной пыли с диаметром частиц, равным $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Плотность угля равна $1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
Ответ: $13,9 \text{ м}^2$.
6. Золь ртути состоит из шариков радиусом $3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 300 г ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
Ответ: $442,5 \text{ м}^2$.
7. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли, объемом $3,5 \text{ см}^3$. Определите свободную поверхностную энергию аэрозоля, если дисперсность составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути равно $0,475 \text{ Дж/м}^2$.
Ответ: 99,75 Дж.
8. При изготовлении эмульсии масла в воде диаметр капель при машинном перемешивании составляет $4 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, а при ручном взбалтывании $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Найдите, во сколько раз удельная площадь поверхности эмульсии масла при машинном перемешивании больше, чем при ручном взбалтывании. Плотность масла равна $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
Ответ: 5 раз.
9. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля, если его удельная поверхность равна $8,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а плотность $\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$.
Ответ: 0,72 мм.

10. Определите свободную поверхностную энергию G 1 г тумана, если поверхностное натяжение равно $73 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а дисперсность частиц составляет $4 \cdot 10^7$ м⁻¹. Плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³.
Ответ: 17,52 Дж.

ТЕСТ

- Изменение поверхностной энергии не может приводить к:
 - капиллярным явлениям;
 - изменению реакционной способности;
 - образованию двойного электрического слоя;
 - фазовому переходу твердое-жидкость.
- Чему равно поверхностное натяжение?
 - частной производной энергии Гиббса по площади при постоянстве остальных параметров системы;
 - частной производной энергии Гельмгольца по площади при постоянстве остальных параметров системы;
 - частной производной теплоты образования единицы площади поверхности по температуре при постоянстве остальных параметров системы;
 - частной производной полной поверхностной энергии по площади при постоянстве остальных параметров системы.
- Как зависит поверхностное натяжение (σ) от температуры (T)?
 - $\uparrow T$ приводит к $\downarrow \sigma$;
 - $\downarrow T$ приводит к $\downarrow \sigma$;
 - $\uparrow T$ приводит к $\uparrow \sigma$;
 - никак не связаны между собой.
- Как изменяется внутренняя поверхностная энергия (U_s) индивидуальных веществ от температуры (T)?
 - $\uparrow T$ приводит к $\downarrow \Delta U_s$;
 - $\downarrow T$ приводит к $\downarrow \Delta U_s$;
 - $\uparrow T$ приводит к $\uparrow \Delta U_s$;
 - никак не связаны между собой.
- Как соотносится изменение полной поверхностной энергии конденсированного тела (ΔU_s) с поверхностным натяжением (σ)?
 - $\Delta U_s > \sigma$;
 - $\Delta U_s < \sigma$;
 - $\Delta U_s = \sigma$;
 - никак не связаны между собой.

6. К способам описания термодинамики поверхности относятся:
- (a) метод «слоя конечной толщины»;
 - (b) метод элементного картирования поверхности;
 - (c) метод избыточных величин Гиббса;
 - (d) метод добавочных параметров Гельмгольца.
7. Почему в космосе капли жидкости принимают сферическую форму?
- (a) шар имеет наименьший объем при данной площади поверхности;
 - (b) шар имеет наименьшую площадь поверхности при данном объеме;
 - (c) шар имеет наименьший вес при данном объеме;
 - (d) шар имеет наименьший радиус при данном объеме.
8. Какую работу нужно совершить, чтобы выдуть мыльный пузырь диаметром 5 см, если поверхностное натяжение мыльного раствора равно 0,05 Н/м?
- (a) 0,39 мДж;
 - (b) 0,01 мДж;
 - (c) 0,20 мДж;
 - (d) 0,05 мДж.
9. Как изменится коэффициент поверхностного натяжения мыльного пузыря, если его диаметр увеличится в 2 раза?
- (a) увеличится в 2 раза;
 - (b) уменьшится в 2 раза;
 - (c) уменьшится в 4 раза;
 - (d) никак не изменится.
10. Процесс уменьшения поверхностной энергии сопровождается изменением поверхностного натяжения или площади поверхности:
- (a) $\sigma \downarrow, s = \text{const}$;
 - (b) $\sigma \uparrow, s = \text{const}$;
 - (c) $\sigma = \text{const}, s \downarrow$;
 - (d) $\sigma = \text{const}, s \uparrow$.

3. АДСОРБЦИЯ

К явлениям, способствующим уменьшению поверхностного натяжения относят адсорбцию. Адсорбция – это процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Этот процесс имеет место лишь в многокомпонентной

системе. Перераспределяться в первую очередь будет компонент, у которого максимально низкая величина поверхностного натяжения.

Введем некоторые термины, которые в дальнейшем будут активно использоваться при описании процесса адсорбции. Адсорбент – это вещество, на поверхности которого происходит адсорбция. Адсорбат – это перераспределяемое вещество. Десорбция – процесс обратный адсорбции (то есть переход вещества с поверхности в объем фазы).

Различают адсорбцию газов на твердой или жидкой поверхности и адсорбцию растворенных веществ на поверхности твердых и жидких тел. Адсорбция измеряется числом молей или массы адсорбата на единицу поверхности, объема или массы адсорбента: моль/м², моль/кг, моль/м³, кг/м², кг/кг, кг/м³.

Адсорбция зависит от следующих факторов: температура, давление, перераспределяемое вещество, селективность (физико-химическое сродство адсорбента и адсорбата). При адсорбции (A) одного и того же вещества:

- зависимость $A = f(c)_T$; $A = f'(P)_T$ называется изотермой;
- зависимость $A = f(T)_C$ называется изопикна;
- зависимость $A = f'(T)_P$ – изобара;
- зависимость $C = f(T)_A$; $P = f'(T)_A$ – изостера.

Поскольку проще всего обеспечить постоянство температуры, то чаще всего адсорбцию описывают с помощью изотермы.

3.1 Типы адсорбции

В соответствии с физико-химической классификацией различают:

- 1) физическая адсорбция (молекулярная);
- 2) хемосорбция (химическое присоединение атомов и молекул);
- 3) ионный обмен.

Физическая адсорбция реализуется за счет сил Ван-дер-Ваальса. Они включают силы Лондона и создают дисперсионный эффект. За счет флуктуаций электронных плотностей соседних атомов достигается вклад 65-70%. Силы Кeesома создают ориентационный эффект при диполь-дипольном взаимодействии полярных молекул – 25-30%. Силы Дебая создают индукционный эффект за счет индуцирования диполя в неполярной молекуле при ее взаимодействии с полярной – 5%.

Для всех трех составляющих выполняется закон изменения энергии от расстояния:

$$u_{\text{пр.}}(r) = -\frac{c}{r^6}, \quad u_{\text{отталк.}}(r) = \frac{b}{r^{12}}; \quad (3.1)$$

где $u_{\text{пр.}}$ и $u_{\text{отталк.}}$ – соответственно энергии притяжения и отталкивания; b и c – константы.

Полная потенциальная энергия взаимодействия двух атомов имеет вид:

$$v(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{c}{r^6}. \quad (3.2)$$

При адсорбции идет взаимодействие адсорбируемого атома со многими атомами вещества. С учетом способности адсорбционных взаимодействий к аддитивности после математических операций можно получить:

$$u_{\text{адс.}} = -\frac{\pi \cdot c \cdot n}{6r^3}, \quad (3.3)$$

где n – число атомов, с которыми идет взаимодействие.

Следует учесть, что адсорбционные силы имеют более дальнедействующее характер, поэтому в выражении для энергии адсорбции расстояние присутствует в кубе, а не в шестой степени, как было указано ранее в формуле (3.2). В итоге, имеем:

$$v(x) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{\pi \cdot c \cdot n}{6r^3}. \quad (3.4)$$

Примерно энергия адсорбции оценивается в 10-40 кДж/моль. Из выражения (3.4) можно сделать вывод: чем больше атомов в молекуле и чем с большим числом атомов адсорбента она взаимодействует, тем больше энергия адсорбции.

Хемосорбция обусловлена силами химической природы (ионное взаимодействие, образование ковалентных, водородных связей). При этом может теряться индивидуальность исходных компонентов, т.е. образуется новое соединение на поверхности адсорбента. Четкой границы между физической адсорбцией и хемосорбцией нет. Физическая адсорбция может предшествовать хемосорбции. Тот же самый адсорбат может адсорбироваться по разному механизму в зависимости от условий. Например, адсорбция кислорода на угле:

$T = 150 - 200 \text{ K}$; $E_{\text{вз.}} = 155 \text{ кДж/моль}$ – физическая адсорбция;

$T = 298 \text{ K}$; $E_{\text{вз.}} = 290 \text{ кДж/моль}$ – хемосорбция. При десорбции образуется уже CO или CO₂.

Отличия физической адсорбции от хемосорбции, не вникая в механизм взаимодействия, следующие:

- величина энергии взаимодействия,
- универсальность и слабая специфичность физической адсорбции по сравнению с хемосорбцией,
- обратимость физической адсорбции,
- характер температурной зависимости.

Рассмотрим следующий вид адсорбции – ионный обмен. Эквивалентный обмен ионов адсорбата на ионы того же знака адсорбента называется ионным обменом. Ионный обмен наблюдается в гетерогенной системе твердое – жидкость, жидкость – жидкость, когда из жидкой фазы могут переходить ионы в твердую фазу или другую несмешивающуюся жидкость. Суть ионного обмена – в эквивалентном обмене. Адсорбенты, способные к такому обмену, называются ионитами. Они находят большое применение, например в водоочистке. Их классифицируют:

- по происхождению: на природные (торф, почвы, гидроокиси металлов) и синтетические (ионообменные смолы, цеолиты, ферроцианиты и т.д.);

- по составу: на органические (ионообменные смолы и др.) и неорганические (сульфиды, силикаты);

- по знаку заряда обменных ионов: на катиониты (КУ-2), аниониты (АВ-17, АН-31), амфолиты (АНКБ-34).

Механизм адсорбции на катионите может быть схематически проиллюстрирован следующим уравнением:



Адсорбция идет на функциональных группах. Это используется для извлечения полезных компонентов, очистки воды, крови и т.д. В аналитической химии разработан метод разделения веществ – хроматография, который основан на различии в адсорбции веществ некоторыми адсорбентами.

Особенности ионного обмена:

1. Эквивалентность обмена;
2. Адсорбция заряженных частиц (ионы, радикалы);
3. Неуниверсальный характер;
4. Наличие рядов селективности:
 - лиотропный ряд: $Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$,
 - электроселективный ряд: $Fe^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$.

Емкость ионита по адсорбированным ионам обозначается СОЕ (статическая обменная емкость) и выражается в мг-экв/г, мг-экв/см³ или мг/м³, мг/см³. Величина СОЕ варьируется в зависимости от типа ионита и адсорбируемого иона. Важными характеристиками ионитов при их выборе для решения технической задачи являются:

- 1) ёмкость;
- 2) селективность;
- 3) химическая стойкость;
- 4) способность к регенерации.

Ионный обмен применяется в химической технологии для концентрирования редких и рассеянных элементов; для извлечения из природного сырья и последующей очистки биологически-активных органических веществ, в том числе лекарственных, например, алкалоидов и антибиотиков; в медицине при проведении гемодиализа применяют такой ионит, как алюмогель; для очистки загрязненных вод. Но наиболее широкое применение ионный обмен получил в технологии умягчения и обессоливания воды. Для умягчения воды, содержащей катионы Ca²⁺ и Mg²⁺, её пропускают через колонку (ионитовый фильтр) с катионитом в Na-форме, в результате чего ионы жесткости в воде заменяются на Na⁺-ионы. Для обессоливания воду пропускают последовательно через колонки с катионитом в H-форме и анионитом в OH-форме. При этом катионы заменяются H⁺- ионами, а анионы - OH⁻-ионами.

3.2. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса

Из объединенного уравнения I и II начал термодинамики изменение полной внутренней энергии межфазной поверхности при условии $T, P, q = \text{const}$ может быть записано в виде:

$$dG = sd\sigma + \sum n_i d\mu_i. \quad (3.6)$$

Т. к. при адсорбции происходит преобразование поверхностной энергии в химическую, то при полном преобразовании можно записать $dG = 0$. Отсюда:

$$sd\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (3.7)$$

Это уравнение Гиббса для межфазной поверхности. После преобразований:

$$-sd\sigma = \sum n_i d\mu_i; -d\sigma = \sum \frac{n_i}{s} d\mu_i; \frac{n_i}{s} = \Gamma_i; \quad (3.8)$$

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (3.9)$$

Последнее выражение называется фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Оно определяет связь поверхностной энергии с химической. Здесь Γ_i – Гиббсовская адсорбция, то есть поверхностный избыток адсорбата на поверхности по сравнению с объемом. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса использовать неудобно, потому что неизвестно $d\mu_i$. Пусть химический потенциал всех адсорбционных компонентов постоянен, кроме одного, тогда:

$$-d\sigma = \Gamma_i d\mu_i, \Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu}. \quad (3.10)$$

С другой стороны:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (3.11)$$

тогда:

$$\Gamma_i = -\frac{d\sigma}{d\mu_i} = -\frac{d\sigma}{RT \ln a_i}. \quad (3.12)$$

Для разбавленной системы, где $a_i \approx c_i$:

$$\Gamma_i = -\frac{1 d\sigma}{RT d \ln c_i} = -\frac{c_i d\sigma}{RT dc_i}. \quad (3.13)$$

$\Gamma = -\frac{cd\sigma}{RTdc}$ – адсорбционное уравнение Гиббса для разбавленных растворов.

Для газов $\Gamma = -\frac{pd\sigma}{RTdp}$, где p – парциальное давление газа.

3.3. Адсорбция на границе жидкость-газ. Поверхностная активность

При растворении вещества в жидкости возможны следующие изменения величины поверхностного натяжения:

- растворенное вещество не изменяет σ , например, сахар;
- растворенное вещество увеличивает σ , например, неорганические электролиты;
- растворенное вещество уменьшает σ , как правило, органические вещества.

Вещества, увеличивающие σ , называются поверхностно инактивными.

Вещества, уменьшающие σ называются поверхностно-активными (ПАВ).

В адсорбционном уравнении Гиббса для растворенных веществ $\tilde{A} = -\frac{\tilde{n}d\sigma}{RTd\tilde{n}}$ влияние природы вещества на адсорбцию отражает производная $d\sigma/dc$, которая определяет знак Γ . Величина

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (3.14)$$

называется поверхностной активностью адсорбата. С физической точки зрения – это сила, удерживающая вещество на поверхности и рассчитанная на единицу Гиббсовской адсорбции. Единица измерения: Н·м²/моль; Дж·м/моль. Геометрически $g = -\operatorname{tg}\alpha$ касательной к кривой $\sigma = f(c)$ в точке пересечения ее с осью ординат.

Если $g > 0$, то $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, $\Gamma > 0$, идет накопление вещества в поверхностном слое; если же $g < 0$, то $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, $\Gamma < 0$, вещество концентрировано в объеме раствора.

Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз под действием ПАВ происходит за счет способности таких веществ накапливаться в поверхностном слое. Накопление растворенного или газообразного вещества на поверхности раздела фаз называется адсорбцией. Рассмотрим термодинамические условия адсорбции.

Величину адсорбции обычно выражают двумя способами. Согласно первого способа, ее определяют как абсолютное количество вещества в поверхностном слое A , приходящаяся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента – это абсолютная величина адсорбции:

$$A = \frac{C_0 \cdot V}{S}, \quad (3.15)$$

где C_0 – исходная концентрация компонента в объеме фазы V ; S – площадь поверхности.

По второму способу величина адсорбции Γ определяется как избыток компонента в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с его количеством в равном объеме объемной фазы – это избыточная, или гиббсовская, адсорбция:

$$\Gamma = \frac{V(C_0 - C_v)}{S}, \quad (3.16)$$

где C_v – равновесная концентрация компонента в объеме фазы V ; C_0 – исходная концентрация компонента в объеме.

Сравнивая (3.15) и (3.16), получим связь между величинами адсорбции A и Γ :

$$\Gamma = A - \frac{C_v V}{S}. \quad (3.17)$$

Необходимо отметить, что, когда адсорбированный компонент хорошо адсорбируется и равновесной концентрацией его в объеме фазы можно пренебречь, величины A и Γ примерно равны.

Поверхностное натяжение жидкостей в значительной степени изменяется в присутствии растворенных поверхностно-активных веществ. Если молекулы растворенного вещества адсорбируются на поверхности раздела фаз, то они взаимодействуют с молекулами жидкости, расположенными в поверхностном слое и уменьшают равнодействующую молекулярных сил жидкости. Уменьшение равнодействующей вызывает соответственно уменьшение поверхностного натяжения жидкости. К числу таких веществ относятся вещества, молекулы которых содержат полярную группу ($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$ и др.) и неполярный углеводородный радикал. Такие молекулы обнаруживают химическое сродство одновременно к обоим фазам (например, к воде и воздуху), вследствие чего их называют дифильными. Изобразим графически дифильное молекулу символом $\text{---}\text{O}$, в котором кружочком обозначим полярную часть молекулы, а прямой линией – неполярную часть.

Поверхностная активность вещества зависит от длины углеводородной цепи. В соответствии с правилом Дюкло-Траубе, которое работает в гомологическом ряду водных растворов жирных кислот, при удлинении углеводородной цепи на 1 группу CH_2 поверхностная активность (g) увеличивается в 3-3,5 раза (3,2 раза). В органических средах удлинение углеводородной цепи снижает поверхностную активность ПАВ (обращение правила). Поверхностная активность вещества характеризуется также величиной ГЛБ (гидрофильно-липофильного баланса) – соотношение массы гидрофильной и гидрофобной групп.

3.4. Теории адсорбции

Увеличение концентрации ПАВ в растворе сопровождается снижением поверхностного натяжения. Графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ при постоянной температуре называется изотермой поверхностного натяжения (рис. 3.1).

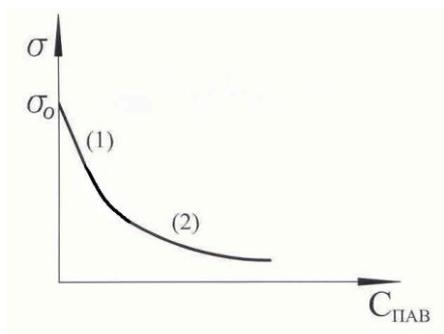


Рис. 3.1. Изотерма поверхностного натяжения

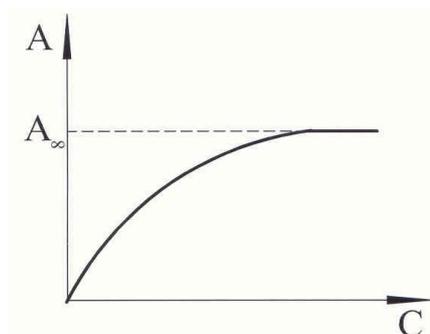


Рис. 3.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра.

Линейный участок (1) изотермы, на которой поверхностное натяжение линейно уменьшается с увеличением концентрации ПАВ, описывается уравнением Генри:

$$\sigma = \sigma_0 - K_G \cdot R \cdot T \cdot C, \quad (3.18)$$

где K_G – константа Генри.

Изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией растворенного ПАВ в объеме, выражаемом участком (2) изотермы поверхностного натяжения, описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \cdot \ln(1 + KC), \quad (3.19)$$

где A_∞ – предельная адсорбция, или емкость монослоя; K – константа адсорбционного равновесия; σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя.

Поверхностно-активные вещества отличаются высокой адсорбционной способностью, и для них $A=G$. Это обстоятельство позволяет применительно к ПАВ совместно решить уравнения Гиббса (3.18) и уравнение Шишковского (3.19) и получить адсорбционное уравнение Ленгмюра, которое связывает количество адсорбированного вещества с концентрацией адсорбата в объеме через константу адсорбционного равновесия:

$$A = A_\infty \frac{KC}{1+KC}, \quad (3.20)$$

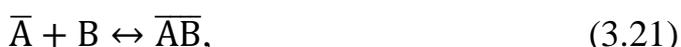
где A_∞ – предельная адсорбция, или емкость монослоя; K – константа адсорбционного равновесия; C – равновесная объемная концентрация адсорбата.

Рассмотрим подробнее теорию мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Она позволяет учесть отклонения от закона Генри, связанные с

ограниченностью поверхности адсорбента. Вывод уравнения Ленгмюра базируется на трех постулатах:

- 1) адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, образуя мономолекулярный слой;
- 2) адсорбционные центры энергетически эквипотенциальны, и поверхность эквипотенциальна;
- 3) адсорбируемые молекулы не взаимодействуют друг с другом;
- 4) адсорбция носит динамический характер: адсорбат удерживается на поверхности адсорбента некоторое время, а потом десорбируется.

Рассмотрим адсорбцию как квазихимическую реакцию:



\bar{A} – адсорбционный центр на поверхности адсорбента; B – молекула адсорбата; \overline{AB} – адсорбционный комплекс, образовавшийся на поверхности адсорбента.

Для такой реакции можно записать константу равновесия:

$$K = \frac{[\overline{AB}]}{[\bar{A}][B]} = \frac{C_{\overline{AB}}}{C_{\bar{A}} \cdot C_B}, \quad (3.22)$$

где $C_{\overline{AB}} = A$ – величина адсорбции.

Тогда, приняв во внимание, что максимально возможное число адсорбционных центров на единицу площади или массы адсорбента является A_∞ – предельная адсорбция или емкость монослоя, получим: $C_{\bar{A}} = A_\infty - A$ – число адсорбционных центров.

Выражение для константы равновесия примет вид:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A)C_B}. \quad (3.23)$$

Выразив из этого уравнения адсорбцию, получим уже приведенное ранее уравнение изотермы Ленгмюра (3.20). Для газов оно имеет вид:

$$A = A_\infty \frac{K_p P}{1 + K_p P}. \quad (3.24)$$

Константы K и K_P характеризуют энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом (чем больше K , тем сильнее взаимодействие). Отношение $\frac{A}{A_\infty} = \frac{KC}{1+KC} = \theta$ называется степенью заполнения поверхности адсорбента. При $C \rightarrow 0$ $A = A_\infty KC$; тогда $\theta = KC$ – изотерма Генри. Т.е. уравнение Ленгмюра является более общим соотношением, включающим в себя уравнение Генри.

Уравнение Ленгмюра очень часто решается графически по экспериментальным данным. Для этого оно приводится к линейной форме: $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$. Изотерма адсорбции Ленгмюра имеет вид, приведенный на рисунке 3.2. К недостаткам теории Ленгмюра можно отнести следующее:

- 1) по теории Ленгмюра $A_\infty=1$, в действительности $A_\infty=0,03-0,3$ (монослой полностью не образуется);
- 2) по теории адсорбция не зависит от температуры, а на самом деле с увеличением температуры адсорбция уменьшается.

Средний участок изотермы Ленгмюра в случае адсорбции на твердых адсорбентах хорошо описывается уравнением Фрейндлиха с эмпирическими параметрами β и n , которые зависят от природы взаимодействующих веществ и температуры:

$$\Gamma(A) = \beta \cdot C^{1/n} \quad \text{или} \quad \Gamma(A) = \beta \cdot P^{1/n} \quad (3.25)$$

Это уравнение предполагает экспоненциальное распределение адсорбционных центров по энергии. Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха его приводят к линейному виду $\ln(A) = f(\ln C)$ и решают графическим способом.

Используя значение предельной адсорбции, найденной по изотерме адсорбции, можно рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое S_0 и толщину адсорбционных слоев δ :

$$S_0 = \frac{1}{A_\infty N_A}, \quad (3.26)$$

$$\delta = \frac{A_\infty \cdot M}{\rho}, \quad (3.27)$$

где M и ρ – молярная масса и плотность адсорбата.

В реальных твердых телах из-за неоднородности их геометрии адсорбционные центры энергетически неэквивалентны. Темкин, приняв линейное распределение адсорбционных центров по энергиям (теплотам адсорбции) и используя уравнение Ленгмюра, получил уравнение для средней степени заполнения адсорбента:

$$Q = \frac{1}{\alpha} \ln K_0 + \frac{1}{\alpha} \ln P; \quad Q = \frac{1}{\alpha} \ln K_0 P, \quad (3.28)$$

где α – константа, характеризующая линейное расширение; K_0 – константа в уравнении Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции.

Это уравнение называется логарифмической изотермой адсорбции.

Зельдовичем, исходя из предположения экспоненциального распределения адсорбционных центров по энергиям для средних заполнений, было получено уравнение $A = K \cdot P^{\frac{1}{n}}$, которое ранее эмпирическим путем нашел Фрейндлих.

Уравнение Ленгмюра можно использовать только в предположении образования мономолекулярного слоя адсорбата, то есть, как правило, при хемосорбции, физической адсорбции газов при малых давлениях и температурах, а также довольно часто при адсорбции из растворов. Ограничение в его использовании для других систем связано с невозможностью правильно оценить константы K и A_∞ .

Однако в большинстве случаев мономолекулярная адсорбция не компенсирует всю избыточную поверхностную энергию, поэтому поверхностные силы могут влиять на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Действительно, во многих случаях встречаются изотермы адсорбции, на которых отсутствует участок, соответствующий насыщению поверхности адсорбента адсорбатом (см. рис. 3.3). Для объяснения характера таких изотерм возникла потребность в других теориях адсорбции.

В точке перегиба изотерма круто поднимается вверх и указывает, что адсорбция после образования мономолекулярного слоя не прекращается. Для объяснения этого в 1915 году Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции. Ее основные положения:

- адсорбция обусловлена чисто физическими силами;
- адсорбционные силы образуют вблизи поверхности непрерывное силовое поле;
- адсорбционные силы действуют на сравнительно большом расстоянии, образуя адсорбционный объем;
- действие адсорбционного поля приводит к возможности образования нескольких слоев адсорбируемых молекул. Газообразные продукты в них за счет сжатия могут конденсироваться в жидкость.

Однако уравнение изотермы адсорбции выведено не было.

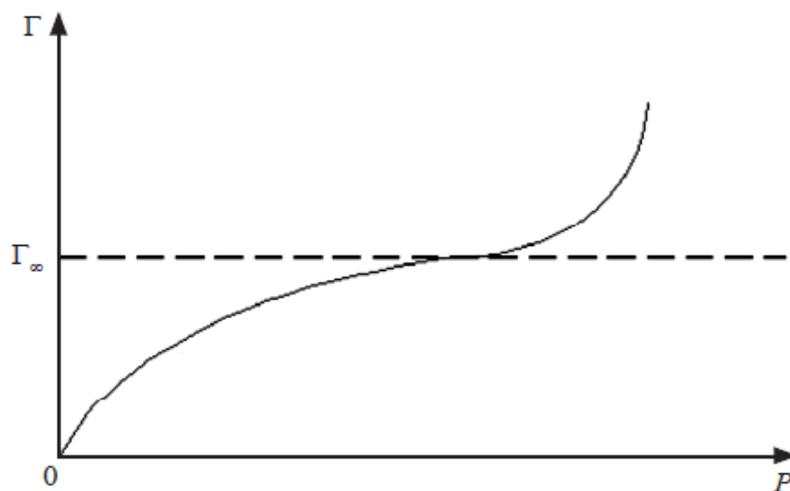
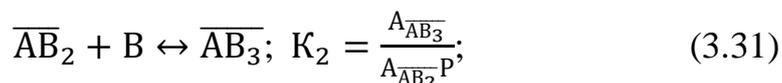
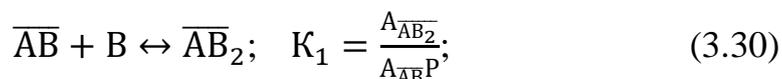
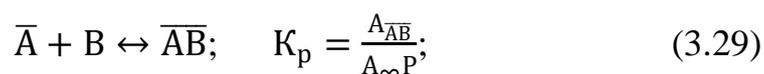


Рис. 3.3. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Современная теория полимолекулярной адсорбции применительно к адсорбции ПАВ была предложена Брунауэром, Эмметом, Теллером и получила название теории БЭТ. В 1915-1917 гг. было изучено более 30 адсорбентов, на которых получено пять основных типов изотерм адсорбции (рис. 3.4). По этой теории адсорбционная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных компонентов – молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя. Цепочки не взаимодействуют между собой. Сходство теории БЭТ с теорией Лэнгмюра состоит в наличии активных центров (рис. 3.5).

Процесс адсорбции рассматривается как серия последовательных квазихимических реакций с соответствующими константами:



Тогда:

$$A_{\bar{A}\bar{V}} = K_p A_0 P; \quad A_{\bar{A}\bar{V}_2} = K_1 A_{\bar{A}\bar{V}} P; \quad A_{\bar{A}\bar{V}_3} = K_2 A_{\bar{A}\bar{V}_2} P. \quad (3.32)$$

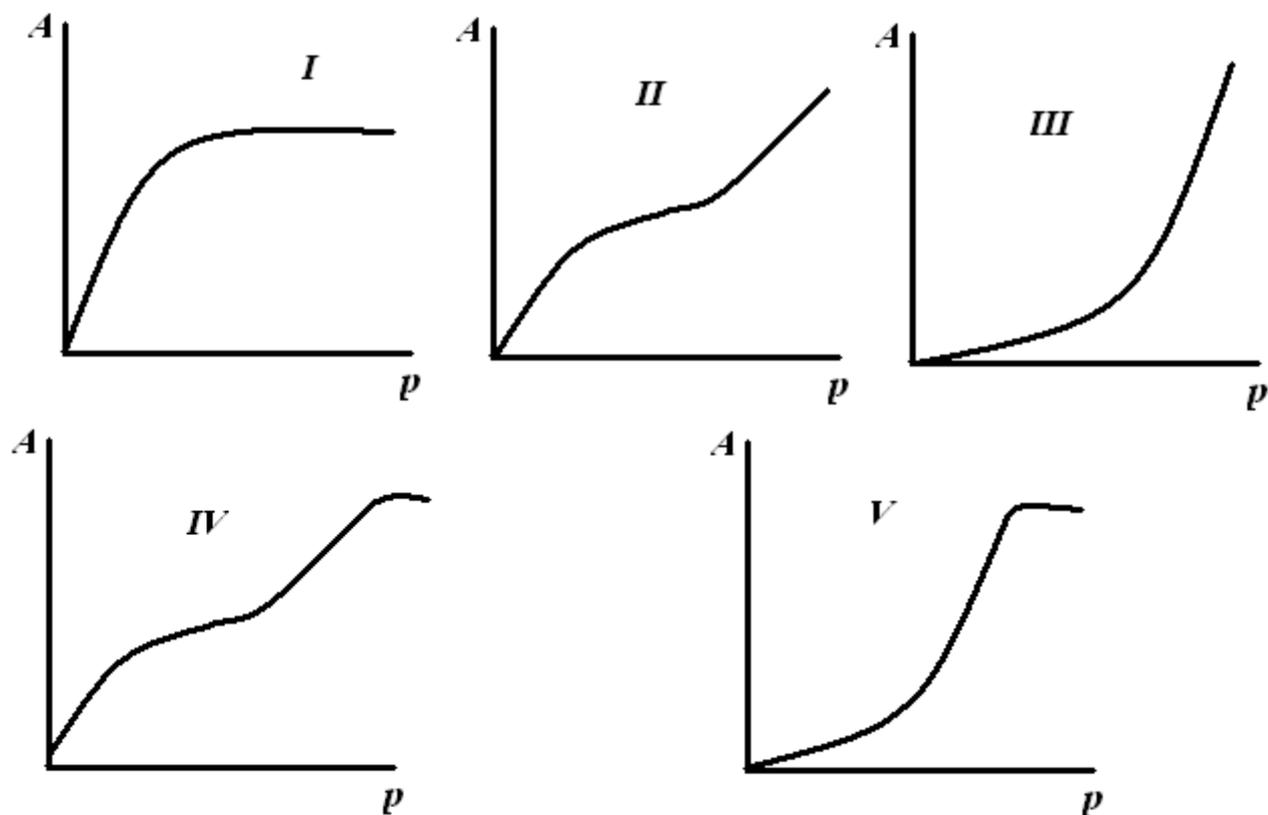


Рисунок 3.4. Типы изотерм адсорбции

Авторы теории приняли, что во всех случаях, кроме первого слоя, молекулы адсорбата взаимодействуют между собой как при конденсации, то есть $K_1 = K_2 = K_3 = \dots = K_L$, где K_L – константа конденсации пара:

$$K_L = \frac{a_{ж}}{a_{п}} = \frac{1}{P_S}; \quad (3.33)$$

где P_S – давление насыщенного пара.

Кроме того $\frac{K_p}{K_L} = C$ – это постоянная, характеризующая отношение констант адсорбции и конденсации.

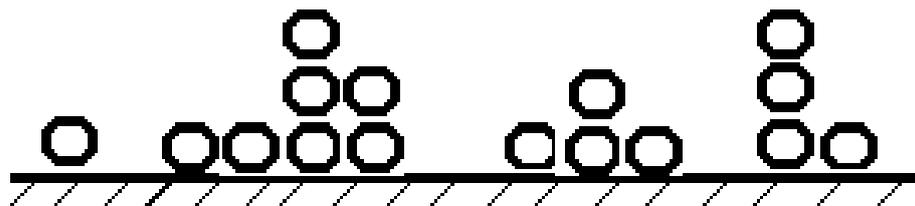


Рисунок 3.5. Схема полимолекулярной адсорбции

Тогда для адсорбции можно вывести следующую зависимость:

$$A = A_{\infty} \frac{C \cdot P/P_S}{(1 - P/P_S)[1 + (C - 1)P/P_S]} \quad (3.34)$$

Уравнение БЭТ применимо к описанию изотерм различного вида и включает в себя частные случаи изотермы Генри и Ленгмюра:

- 1) в области низких относительных давлений при $P/P_S \ll 1$ – уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра (рис. 3.4, изотерма I),
- 2) при $P/P_S \rightarrow 0$ ($P \rightarrow 0$) – уравнение БЭТ переходит в уравнение Генри;
- 3) в области высоких относительных давлений $P/P_S \gg 1$ при $C > 1$ $K_p > K_L$: энергия взаимодействия адсорбата и адсорбента больше, чем энергия взаимодействия между молекулами адсорбата (изотерма адсорбции II типа);
- 4) в области высоких относительных давлений $P/P_S \gg 1$ при $C < 1$ $K_p < K_L$: энергия взаимодействия между молекулами адсорбата больше, чем энергия взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом (изотерма адсорбции III типа). Наблюдается в случае адсорбции сильнополярного адсорбата на неполярном адсорбенте (адсорбция паров воды на активированном угле);

Линеаризованная форма уравнения БЭТ нашла широкое применение при оценке удельной поверхности адсорбента:

$$\frac{P/P_S}{A(1 - P/P_S)} = \frac{1}{A_{\infty}C} + \frac{C - 1}{A_{\infty}C} P/P_S \quad (3.35)$$

Зная площадь, занимаемую одной молекулой исследуемого газа (S_0) (см. табл. 3.1), несложно найти удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A S_0 \quad (3.36)$$

Таблица 3.1. Площади, занимаемые одной молекулой газов

азот	аргон	криптон
0,162 нм ²	0,135 нм ²	0,195 нм ²

Теория БЭТ имеет свои ограничения:

- 1) лучшее описание процесса адсорбции обеспечивается в диапазоне давлений адсорбата $0,05 < P/P_S < 0,3$;
- 2) если $P/P_S < 0,05$, то отклонения связаны с неоднородностью поверхности;
- 3) если $P/P_S > 0,3$, то отклонения связаны с боковыми взаимодействиями между молекулами адсорбата и капиллярной конденсацией;
- 4) применимо для адсорбции паров, но не применимо для адсорбции газов (пар – жидкость конденсируется, газ – не конденсируется в жидкость);
- 5) не описывает изотермы IV и V типов.

3.5. Адсорбция на пористых телах

При адсорбции на пористых телах имеет место механизм капиллярной конденсации. В случае, когда размеры пор составляют 2–200 нм, используется уравнение Кельвина:

$$\ln\left(\frac{P}{P_S}\right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}. \quad (3.37)$$

С увеличением давления пара конденсатом заполняются все большие поры, размеры радиусов менисков которых соответствует уравнению Кельвина. Если имеет место смачивание и обеспечивается вогнутый мениск, конденсация наступает при $P < P_S$, то есть при $P/P_S < 1$.

Десорбция же может начинаться при другом равновесном давлении. Из-за этого возникает петля капилляр – конденсат – гистерезис. Особенно это характерно для переходно-пористых тел. Смоделируем это на примере. Возьмем три вида типовых пор: конусообразные, цилиндрические тупиковые и цилиндрические открытые.

Конденсация пара в конусообразной и цилиндрической тупиковой порах начинается с концов через наибольшую кривизну этой поверхности. Далее радиус кривизны уменьшается, давление конденсата требуется больше. Десорбция в этих типах пор идет по этому же пути, только в обратном направлении. Конденсация в цилиндрических открытых порах начинается со стенок капилляров из-за их большой кривизны. При этом происходит уменьшение радиуса пор и заполнение далее идет мгновенно. На концах образуются мениски.

Десорбция начинается с концов пор, потому что из-за радиуса кривизны давление здесь необходимо меньше, то есть путь десорбционного процесса отличается от адсорбционного пути. Возникает петля капилляр – конденсат – гистерезис. Т. к. в реальных телах есть все виды пор, реальные изотермы имеют гистерезис.

Следует отметить, что адсорбция на микропористых телах имеет свои особенности. К адсорбции в микропорах не применимы:

- 1) теория капиллярной конденсации, потому что в связи с сопоставимыми размерами диаметров пор и диаметров молекул искажается профиль мениска из-за перекрытия области поверхностных сил противоположных стенок капилляра;
- 2) теория БЭТ, из-за преимущественного взаимодействия молекул с поверхностью, а не между собой;
- 3) теория Ленгмюра, из-за образования полимолекулярных слоев.

Для микропористых тел более важен объем пор, а не геометрия поверхности. При адсорбции происходит объемное заполнение пор. Гистерезис отсутствует. Очень выражена избирательность в виде ситового эффекта.

Количественно объемное заполнение пор согласуется с теорией Поляни. В ее основу положена теория полимолекулярной адсорбции. Мерой интенсивности адсорбционного взаимодействия принят адсорбционный потенциал, он представляет из себя работу переноса одного моля жидкости или газа с поверхности жидкого адсорбата в равновесную газовую фазу:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_S}{P}. \quad (3.38)$$

Зависимость между адсорбционным потенциалом и объемом пор называется потенциальной характеристической кривой адсорбции:

$$A = A_0 \exp \left(-\frac{\varepsilon}{E} \right)^n, \quad (3.38)$$

где A_0 – максимальная адсорбция;

E – характеристическая энергия адсорбции;

n – константа, зависящая от структурных искажений ($n=1 \div 6$).

3.6. Селективная адсорбция из растворов

Адсорбция из растворов может быть молекулярной и ионной. Отличие адсорбции из растворов от адсорбции из газовой фазы состоит в том, что поверхность адсорбента целиком занята молекулами растворителя. Поэтому адсорбция идет путем вытеснения с поверхности молекул растворителя.

Присутствие в растворе двух компонентов приводит к конкурирующей адсорбции. Избирательность или селективность адсорбента к тому или иному адсорбату определяется величиной сродства компонента к поверхности адсорбента. Избирательность адсорбента зависит от физико-химической природы адсорбата и растворителя. Адсорбция протекает тем лучше, чем больше поверхностное натяжение растворителя. Отсюда следует, что:

- адсорбция идет лучше из водных растворов, чем из органических;
- чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже оно адсорбируется из раствора (правило Шилова).

Экспериментально установлено, что неполярные твердые тела лучше адсорбируют неполярные адсорбаты и наоборот. В соответствии с правилом уравнивания полярности Ребиндера процесс адсорбции идет в сторону уравнивания полярности фаз и тем сильнее, чем больше разница полярностей исходных веществ. Так, адсорбция ПАВ на синтетических тканях выше, чем на хлопковых, потому что:

$$(\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_{\text{синт}}) > (\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_{\text{ХБ}}), \quad (3.39)$$

то есть синтетика отстирывается лучше.

С увеличением молярной массы вещества адсорбция увеличивается (ферментативный катализ: сложные органические молекулы адсорбируются на ферментах, разлагаются и их мелкие фрагменты уже неконкурентоспособны с большими молекулами). Ароматические соединения адсорбируются лучше алифатических.

В соответствии ранее упомянутым уже с правилом Дюкло-Траубе адсорбция увеличивается в 3,0-3,5 раза при удлинении углеводородной цепи адсорбата на один метиленовый фрагмент. Температурный фактор действует следующим образом: увеличение температуры уменьшает адсорбцию.

Еще более сложные закономерности ионной адсорбции:

- адсорбируются заряженные частицы (анионы, катионы);
- адсорбция идет только на полярных адсорбентах;
- адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя;
- выраженная избирательность по катионам или анионам;

- кинетически необратимая (имеет химическую природу)
- наличие рядов селективности (рядов Гофмейстера):
 - среди различных ионов преимущественно адсорбируются те, которые способны достраивать кристаллическую решетку поверхности (правило Фаянса-Панета-Пескова);
 - среди ионов с одинаковым зарядом лучше адсорбируются те, которые имеют больший радиус и меньшую гидратную оболочку, например, для катионов: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, для анионов $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$;
 - при прочих равных условиях преимущественно адсорбируются ионы с большим зарядом, например: $\text{Th}^{4+} \gg \text{Al}^{3+} \gg \text{Ca}^{2+} \gg \text{K}^+$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. При изучении адсорбции паров этанола на активированном угле были получены следующие данные:

$p \cdot 10^{-2}$, Па	5,33	9,87	17,33	23,06	45,53
$A \cdot 10^3$, м ³ /кг	14,9	19,1	24,2	27,3	36,8

(p – равновесное давление пара, A – величина адсорбции). Графически определите константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Рассчитайте величину адсорбции при $p=3000$ Па. Используя оба уравнения, вычислите, сколько этанола адсорбируется на 5 кг угля.

Решение:

- 1) Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха строят график зависимости $\lg A = f(\lg p)$. Для этого надо логарифмировать исходные данные:

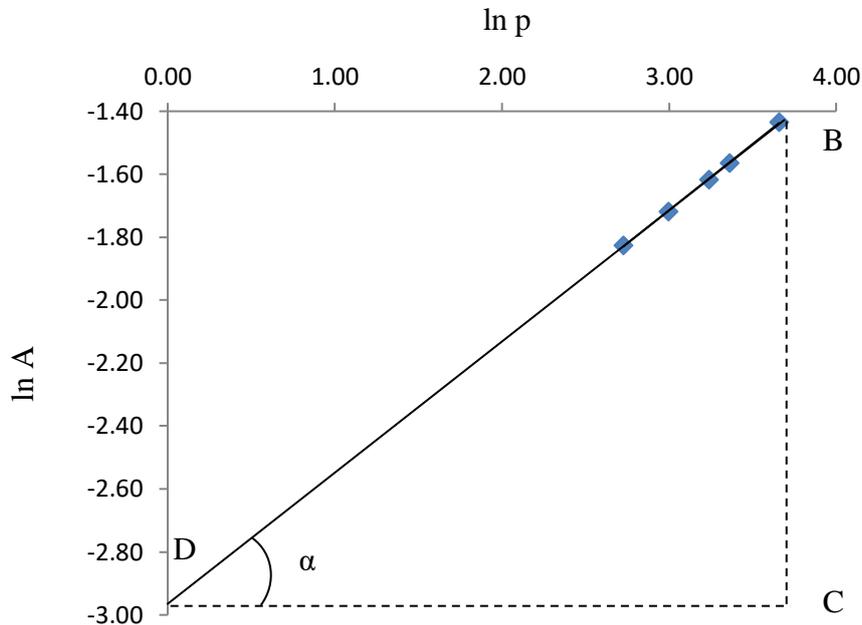
$\lg A$	-1,83	-1,72	-1,62	-1,56	-1,43
$\lg p$	2,72	2,99	3,24	3,36	3,66

и построить по ним график.

Прямая $\lg A = f(\lg p)$ отсекает от оси ординат отрезок, равный $\lg A = -2,99$; отсюда $A = 1,023 \cdot 10^{-3}$. По угловому коэффициенту графика находим

второй коэффициент: $1/n = \operatorname{tg}\alpha = bc/dc = 1,56/3,66 = 0,426$. Теперь по уравнению Фрейндлиха $A = \beta \cdot p^{1/n}$ рассчитываем величину адсорбции:

$$A = 1,023 \cdot 10^{-3} \cdot 3000^{0,426} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}.$$



На 5 кг угля при этом адсорбируется

$$x = m \cdot A = 5 \cdot 3,1 \cdot 10^{-2} = 0,155 \text{ м}^3 \text{ этанола}.$$

2) Для нахождения констант уравнения Ленгмюра строят график зависимости $1/A = f(1/p)$. Для этого надо найти обратные значения:

1/p	0,00188	0,00101	0,00058	0,00043	0,00022
1/A	67,11	52,36	41,32	36,63	27,17

Строим по этим данным график и экстраполируем его на ось ординат.

По графику определяем отрезки:

$$OD = 1/A_{\infty} = 26; 1/(A_{\infty}K) = \operatorname{tg}\alpha = KB/DB = (52-26)/(1,15 \cdot 10^{-3}) = 22609 \text{ Па}/(\text{м}^3 \cdot \text{кг}).$$

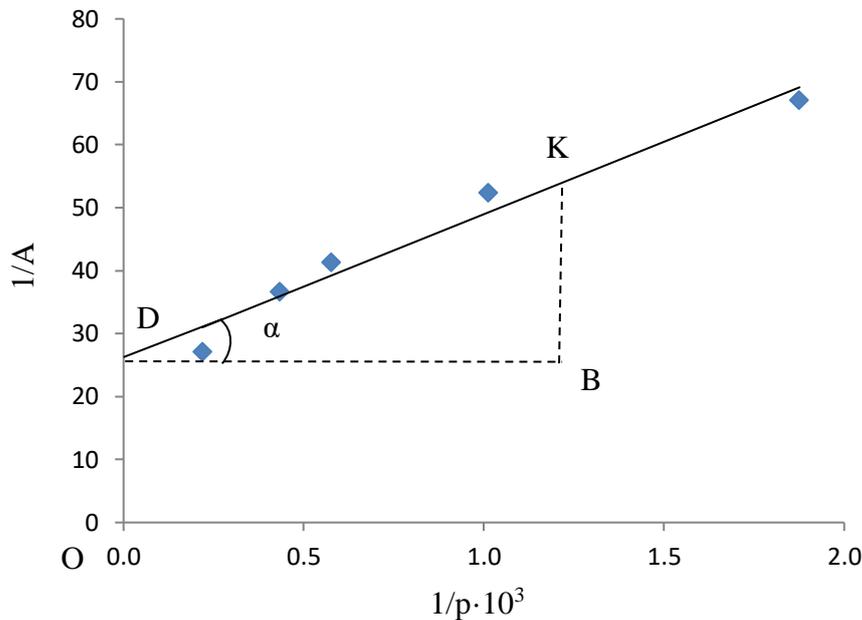
Отсюда находим константы A_{∞} и K :

$$A_{\infty} = 1/26 = 0,0385 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$K = 26/22609 = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-1}.$$

Зная константы, рассчитаем величину адсорбции по уравнению Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} = 0,0385 \cdot \frac{1,15 \cdot 10^{-3} \cdot 3000}{1 + 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot 3000} = 29,85 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}.$$



Значит, на 5 кг угля адсорбируется $5 \cdot 29,85 \cdot 10^{-3} = 0,149 \text{ м}^3$ этанола.

Таким образом, результаты расчетов по обоим уравнениям одинаковы в пределах погрешности оценки.

Пример 2. Определите поверхностный избыток (в кмоль/м²) при 10°C для водного раствора, содержащего 50 мг/л пеларгоновой кислоты C₈H₁₇COOH. Поверхностные натяжения исследуемого раствора и воды соответственно равны $57 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ и $74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Решение:

Используем адсорбционное уравнение Гиббса:

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

В интегральном виде оно будет выглядеть:

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

Выразим концентрацию раствора в кмоль/м³:

$$C = 0,05/158 = 3,164 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 3,164 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3, \text{ (M=158 г/моль— молярная масса пеларгоновой кислоты).}$$

Отсюда:

$$\Gamma = - \frac{3,164 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 283} \cdot \frac{57 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{3,164 \cdot 10^{-4} - 0} = 7,32 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2.$$

Пример 3. Определите длину молекулы масляной кислоты на поверхности раздела «раствор – воздух», если площадь, занимаемая одной молекулой в поверхностном слое, равна $30 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, а плотность масляной кислоты $\rho = 978 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

Длина молекулы l рассчитывается по формуле: $l = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}$.

Учитывая, что $S = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$, (где $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ молекул/моль – число Авогадро или $N_A = 6,02 \times 10^{26}$ молекул/кмоль).

Находим предельный поверхностный избыток:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{S \cdot N_A} = \frac{1}{30 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 0,055 \cdot 10^{-7} \text{ кмоль/м}^2.$$

Тогда длина молекулы масляной кислоты с молярной массой $M = 88 \text{ кг/кмоль}$:

$$l = \frac{0,055 \cdot 10^{-7} \cdot 88}{978} = 4,95 \cdot 10^{-10} \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ м или } 5 \text{ \AA}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. По постоянным Шишковского $A_{\infty} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$ и $K = 20,5 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ определить поверхностную активность $-(d\sigma/dc)$ уксусной кислоты на поверхности раздела водный раствор-воздух при 42°C и концентрации $0,1 \text{ моль/л}$. *Ответ: $0,150 \text{ Дж}^* \text{ м/моль}$.*
2. По постоянным Шишковского $A_{\infty} = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$ и $K = 18,5 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ определить поверхностную активность $-(d\sigma/dc)$ пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор-воздух при 315 К и концентрации $0,05 \text{ кмоль/л}$. *Ответ: $0,231 \text{ Дж}^* \text{ м/моль}$.*
3. Для определения поверхностного натяжения анилина взвешивают капли, которые отрываются от капилляра, и измеряют диаметр шейки капли в момент ее отрыва. Оказалось, что масса 50 капель анилина составляет $5,5 \text{ г}$, а диаметр шейки капли 8 мм . Температура опыта 293 К . Рассчитайте поверхностное натяжение анилина. Результат сравните с табличными данными. *Ответ: $0,043 \text{ мН/м}$.*
4. С помощью сталагмометра Траубе экспериментальным путем определено, что масса 80 капель гексана, которые отрываются от капилляра с диаметром 7 мм под действием силы тяжести, составляет $3,24 \text{ г}$. Определите поверхностное натяжение гексана. *Ответ: $0,018 \text{ мН/м}$.*

5. Рассчитайте по уравнению Ленгмюра величину адсорбции изоамилового спирта с концентрацией $C=0,1$ кмоль/ m^3 на поверхности раздела фаз водный раствор-воздух при температуре 298 К по имеющимся константам: $A_{\infty}=8,7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/ m^3 , $K=42$ m^3 /кмоль.
Ответ: $7,03 \cdot 10^{-8}$ моль/ m^3 .

6. При изучении адсорбции паров этанола на активированном угле были получены следующие данные:

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

(p – равновесное давление пара, A – величина адсорбции). Графически определите константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Рассчитайте величину адсорбции при $p = 3$ Па. Используя оба уравнения, вычислите, сколько этанола адсорбируется на 5 кг угля.
Ответ: 0,0323 моль/кг и 0,162 моль; 0,0353 моль/кг и 0,177 моль.

7. При изучении адсорбции углекислого газа на цеолите были получены следующие данные:

$p \times 10^{-2}$, Па	1,0	10,0	75,0	200,0
$A \times 10^3$, кг/кг	35,0	112,0	174,0	188,0

(p – равновесное давление пара, A – величина адсорбции). Графически определите константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Рассчитайте величину адсорбции при $p = 3500$ Па. Используя оба уравнения, вычислите, сколько углекислого газа адсорбируется на 2 кг цеолита.
Ответ: 0,143 кг/кг и 0,285 кг; 0,150 кг/кг и 0,299 кг.

8. При изучении адсорбции паров этанола на активированном угле были получены следующие данные:

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

(p – равновесное давление пара, A – величина адсорбции). Графически определите константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Рассчитайте величину адсорбции при $p = 8000$ Па. Используя оба уравнения, вычислите, сколько этанола адсорбируется на 7 кг угля.
Ответ: 0,178 кг/кг и 1,24 кг; 0,172 кг/кг и 1,20 кг.

9. По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 423 К графически определите константы в уравнении Ленгмюра.

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

Ответ: $\beta=3,19 \cdot 10^{-3}$ кг/кг и $n=2,57$;

$$A_{\infty} = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг и } K=30,15 \text{ л/моль.}$$

10. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на цеолите при 293 К графически определите константы в уравнении Лэнгмюра.

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

Ответ: $\beta=0,088$ моль/кг и $n=1,44$;

$$A_{\infty} = 28,80 \text{ моль/кг и } K=0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-1}.$$

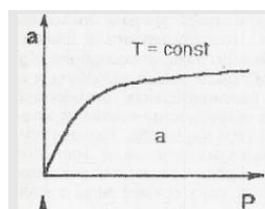
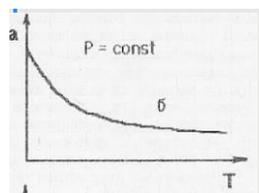
ТЕСТ

- Адсорбция – это:
 - процесс накопления молекул адсорбата на поверхности адсорбента;
 - процесс накопления молекул адсорбента на поверхности адсорбата;
 - процесс накопления молекул адсорбата в объеме адсорбента;
 - процесс накопления молекул адсорбата в слое адсорбента.
- Физической адсорбцией является:
 - процесс накопления молекул азота на поверхности активированного угля;
 - процесс поглощения кислорода на поверхности серебра при высокой температуре;
 - процесс поглощения сероводорода на поверхности оксида железа (III);
 - процесс поглощения воды силикагелем.
- Химической адсорбцией является:
 - процесс поглощения CO на поверхности оксида железа (III);
 - поглощение аргона на активированном угле;
 - процесс поглощения неона на активированном угле;
 - процесс поглощения CO₂ оксидом кальция.
- Отличием химической адсорбции от физической является:
 - изменение химической природы связанного адсорбентов вещества;
 - существенный тепловой эффект;
 - обратимость процесса;
 - обусловленность взаимодействия адсорбент-адсорбат силами Ван-дер-Ваальса.
- Отличием физической адсорбции от химической является:
 - необратимость процесса;
 - малый тепловой эффект;

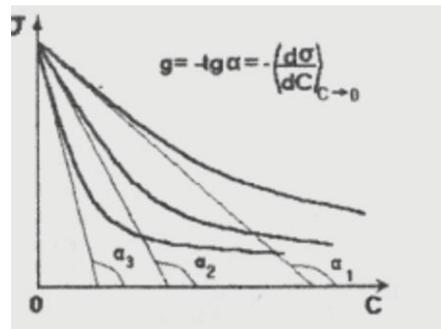
- (c) накопление адсорбата на поверхности адсорбента в неизменном химическом виде;
 - (d) возможность десорбции.
6. Капиллярная конденсация подчиняется уравнению:
- (a) Лэнгмюра;
 - (b) Фрейндлиха;
 - (c) БЭТ;
 - (d) Кельвина.
7. Какие ионы будут преимущественно сорбироваться на твердой поверхности AgCl:
- a) Na^+ ;
 - b) Ca^{2+} ;
 - c) Cl^- ;
 - d) NO_3^- .
8. Сажа лучше адсорбирует следующие вещества:
- (a) углеводороды;
 - (b) растворенные электролиты;
 - (c) полярные жидкости;
 - (d) растворы неэлектролитов.
9. Согласно правилу Ребиндера, что будет адсорбироваться в системе «анилин – толуол – вода»:
- (a) анилин;
 - (b) толуол;
 - (c) вода;
 - (d) воздух.
10. В системе «раствор ПАВ в октане – воздух – силикагель» ПАВ будет адсорбироваться на межфазной поверхности:
- (a) октан – воздух;
 - (b) воздух – силикагель;
 - (c) октан – силикагель;
 - (d) силикагель – воздух.
11. Из перечисленных веществ поверхностно-инактивным является:
- (a) додецилсульфат натрия;
 - (b) цетилтриметиламмония бромид;
 - (c) фруктоза;
 - (d) едкий натр.
12. Из перечисленных веществ поверхностно-активным является:
- (a) глюкоза;

- (b) додекановая кислота;
 (c) поваренная соль;
 (d) хлористый кальций
13. Из перечисленных веществ поверхностно-индифферентным является:
 (a) сахароза;
 (b) додеканол;
 (c) бутанол;
 (d) хлорид калия.
14. Как отличается поверхностная активность бутанола от поверхностной активности гексанола?
 (a) больше почти в 10 раз;
 (b) меньше почти в 10 раз;
 (c) никак, одинаковы;
 (d) больше почти в 100 раз.
15. Поверхностная активность выражается формулой:
 (a) $-\frac{d\sigma}{dC}$;
 (b) $\frac{d\sigma}{dC}$;
 (c) $-\frac{dC}{d\sigma}$;
 (d) $\frac{dC}{d\sigma}$.
16. Поверхностная активность ПАВ графически определяется как:
 (a) тангенс угла наклона касательной к зависимости $\sigma = f(C)$ в точке, соответствующей поверхностному натяжению чистого растворителя;
 (b) тангенс угла наклона касательной к зависимости $\sigma = f(C)$ в точке, соответствующей поверхностному натяжению раствора при полном заполнении монослоя;
 (c) тангенс угла наклона касательной к зависимости $\sigma = f(C)$ в точке, соответствующей поверхностному натяжению чистого ПАВ;
 (d) критическая концентрация мицеллообразования.
17. Уравнение Фрейндлиха позволяет описать:
 (a) любой участок изотермы Ленгмюра;
 (b) начальный (линейный) участок изотермы Ленгмюра;
 (c) средний участок изотермы Ленгмюра;
 (d) участок, соответствующий достижению предельной адсорбции.

18. Уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра при:
- высоких значениях парциального давления адсорбата ($P/P_s \gg 1$);
 - низких значениях парциального давления адсорбата ($P/P_s \ll 1$);
 - значениях парциального давления адсорбата равного давлению его насыщенных паров ($P=P_s$);
 - при $P/P_s=0$.
19. Наличие гидратной оболочки у иона:
- способствует его адсорбции на твердом адсорбенте;
 - не способствует его адсорбции на твердом адсорбенте;
 - не влияет на его адсорбцию на твердом адсорбенте.
20. Изотермы адсорбции-десорбции газов на мезопористых адсорбентах:
- одинаковы;
 - имеют гистерезис;
 - имеют синерезис;
 - имеют тиксотропию.
21. На рисунке изображена:
- изотерма адсорбции;
 - изобара адсорбции;
 - изопикна адсорбции;
 - изостера адсорбции.
22. На рисунке изображена:
- изотерма адсорбции;
 - изобара адсорбции;
 - изопикна адсорбции;
 - изостера адсорбции.
23. Как изменится поверхностная активность спиртов бутанол, пентанол, гексанол на межфазной границе вода/гептан:
- увеличится;
 - уменьшится;
 - никак не изменится.
24. В каком случае ткань лучше отстирается с применением водных растворов ПАВ при прочих равных условиях:
- акриловый свитер;
 - хлопчатобумажная майка;
 - капроновые колготы;
 - льняная рубашка.



25. На рисунке приведены изотермы адсорбции трех соединений из одного гомологического ряда ПАВ. Какая из изотерм соответствует ПАВ с наибольшим углеводородным радикалом?
- (a) первая с α_1 ;
 (b) вторая с α_2 ;
 (c) третья с α_3 .
26. Константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра численно равна концентрации адсорбата, при которой поверхность адсорбента заполнена на:
- (a) 25%;
 (b) 50%;
 (c) 75%;
 (d) 100%.
27. Константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра характеризует энергию взаимодействия:
- (a) молекул адсорбата между собой;
 (b) молекул адсорбента между собой;
 (c) молекул адсорбата и адсорбента;
 (d) молекул адсорбата и воздуха.
28. Что не согласуется с адсорбционной теорией Ленгмюра:
- (a) адсорбция протекает на активных центрах;
 (b) адсорбция протекает в объеме раствора;
 (c) одна молекула адсорбата взаимодействует с одним активным центром адсорбента;
 (d) активные центры энергетически различны.
29. Уравнение Фрейндлиха учитывает:
- (a) неоднородность поверхности;
 (b) неравноценность активных центров;
 (c) шероховатость поверхности;
 (d) конденсацию адсорбата.
30. На колонке с активированным углем идет очистка сточных вод. Что лучше всего будет сорбироваться?
- (a) ионы кальция;
 (b) фенол;
 (c) гексанол;
 (d) хлорид-ионы.



4. АДГЕЗИЯ. СМАЧИВАНИЕ

4.1. Адгезия. Работа адгезии

В гетерогенных системах различают взаимодействие внутри фаз и между фазами. Взаимодействие атомов и молекул внутри фазы называют когезией. Она определяет существование веществ в конденсированном состоянии. Взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз называют адгезией (прилипание). Различают адгезию между конденсированными фазами твердое – твердое, твердое – жидкость, жидкость – жидкость.

Это явление очень распространено в природе и технике. Оно определяет силу межфазного взаимодействия, и исходя из этого качество некоторых материалов или эффективность процессов: склеивание, покраска, пайка, сварка, печатание, получение бетона, резины, композитов.

Ранее поверхностное натяжение было рассмотрено как работа обратимого изотермического образования единицы поверхности, т. е. оно характеризует силу когезионного взаимодействия, потому что при разрыве тела образуются две единицы поверхности. Отсюда работа когезии равна:

$$W_K = 2\sigma. \quad (4.1)$$

Энергию когезии количественно характеризует энергия кристаллической решетки вещества, энергия парообразования, температура кипения и др.

Адгезия – результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Это самопроизвольный процесс. Работа адгезии – это работа, затраченная на обратимый изотермический разрыв адгезионных связей единицы поверхности адгезионного соединения.

Определим взаимосвязь W_A и σ . Для адгезионного соединения, состоящего из жидкости, смачивающей твердое тело, изменение энергии Гиббса системы:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \sigma_{ТЖ} - \sigma_{ТГ} - \sigma_{ЖГ}. \quad (4.2)$$

$\Delta G = -W_A$, потому что при сопряжении двух поверхностей энергия Гиббса уменьшается на величину, равную W_A . Уравнение:

$$W_A = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}. \quad (4.3)$$

называется уравнением Дюпре и отражает закон сохранения энергии при адгезии. Чем больше величины поверхностных натяжений индивидуальных веществ $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ЖГ}$ и меньше $\sigma_{ТЖ}$, тем больше W_A и наоборот.

При растворении одного вещества в другом $\sigma_{Ж1/Ж2} = 0$, тогда:

$$W_A = \sigma_{Ж1} + \sigma_{Ж2} = \frac{2\sigma_{Ж1} + 2\sigma_{Ж2}}{2} = \frac{W_{K1} + W_{K2}}{2}. \quad (4.3)$$

При растворении вещества работа адгезии равна полусумме работ когезии обоих веществ.

Процесс образования адгезионной связи разделяют на две стадии:

- транспортная (перемещение и определенное ориентирование молекул адгезива на поверхности субстрата) способствует увеличению температуры и давления, переходу вещества в жидкость;
- непосредственное взаимодействие (под действием химических сил и сил Ван-дер-Ваальса)

Различают следующие механизмы адгезии:

- механический (заполнение пор, трещин),
- адсорбционный (взаимодействие под действием сил Ван-дер-Ваальса, водородные связи),
- электрический (двойной электрический слой),
- диффузионный (взаимная диффузия),
- химическое взаимодействие.

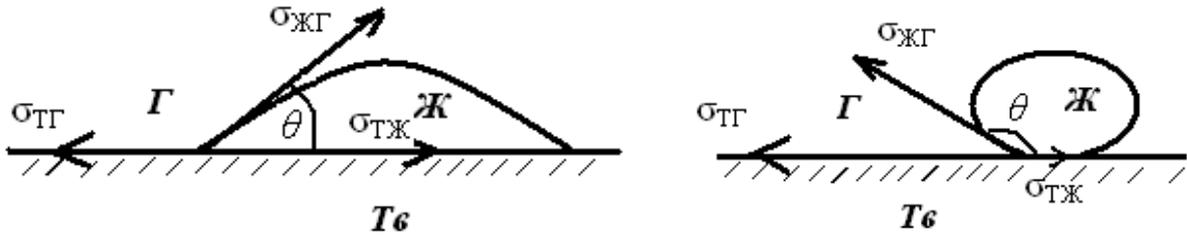
Как правило, действует смешанный механизм. Поскольку теоретическая оценка адгезии затруднена, ее определяют экспериментально, путем разрушения адгезионного соединения.

4.2. Смачивание. Краевой угол смачивания.

Смачивание – это поверхностное явление, представляющее собой взаимодействие жидкости с поверхностью твердого тела или другого жидкого тела (которые не смешиваются) при наличии одновременного контакта трех фаз (одна из которых, как правило, газ). В наличии контакта трех фаз есть отличие смачивания от адгезии. Количественными характеристиками смачивания являются 1) косинус краевого угла θ ; 2) теплота смачивания в том случае, когда краевой угол смачивания определить невозможно.

Под краевым углом смачивания понимают угол, образованный касательными к межфазным поверхностям, которые ограничивают

поверхность жидкости, и имеющий вершину на линии раздела трех фаз (см. рис. 4.1).



а) поверхность смачивается

б) поверхность не смачивается

Рис. 4.1. Краевой угол смачивания

Капля жидкости на твердой поверхности либо растекается, либо принимает определенную форму. Форма жидкости определяется силами:

- 1) наличие избыточной поверхностной энергии твердого тела растягивает каплю - $\sigma_{ТГ}$.

Этому препятствуют:

- 2) когезионные силы - $\sigma_{ЖГ}$;
- 3) пониженная поверхностная энергия межфазной поверхности $\sigma_{ТЖ}$.

$\sigma_{ЖГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$ пытаются сжать каплю.

В равновесии:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta. \quad (4.4)$$

Это выражение – закон Юнга. Чем больше $\cos \theta$ (меньше θ), тем лучше смачивание поверхности. При $\cos \theta > 0$ – смачивание хорошее, θ – острый угол; $\cos \theta < 0$ – смачивание отсутствует, θ – тупой угол. Поскольку $\sigma_{ТЖ} \neq 0$, то полного несмачивания не бывает. Приведем значения краевого угла смачивания воды для некоторых веществ: кварц – 0° , малахит – 17° , графит – 55° , парафин – 106° , тефлон – 108° . Различные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу. Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно проводят сопоставление с водой. По виду избирательного смачивания все твердые тела делят на две группы:

- гидрофильные (олеофобные) материалы лучше смачиваются водой, чем неполярными жидкостями: кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы.

- гидрофобные (олеофильные) материалы лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: графит, уголь, сера, органические соединения с большим содержанием углеводородных групп.

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

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

$$\beta = \frac{Q_{\text{смач}}^{H_2O}}{Q_{\text{смач}}^{\text{орг}}}. \quad (4.5)$$

Для гидрофильной поверхности $\beta > 1$, для гидрофобной $\beta < 1$. Правило Антонова: если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе ж₁/ж₂ равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром:

$$\sigma_{\text{ж}_1/\text{ж}_2} = \sigma_{\text{ж}_1/\Gamma} - \sigma_{\text{ж}_2/\Gamma}. \quad (4.6)$$

4.3. Связь работы адгезии с краевым углом

Уравнение Дюпре (4.3) самостоятельно практически не используется, из-за трудности в определении $\sigma_{\text{TГ}}$, $\sigma_{\text{TЖ}}$. Подставим в уравнение Дюпре вместо $\sigma_{\text{TГ}} - \sigma_{\text{TЖ}}$ выражение $\sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta$ из уравнение Юнга (4.4), тогда получим:

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta = \sigma_{\text{ЖГ}} (1 + \cos \theta). \quad (4.7)$$

Это выражение носит название уравнение Дюпре-Юнга. θ и $\sigma_{\text{ЖГ}}$ легко определяются экспериментально. Еще одна запись уравнения Дюпре-Юнга:

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos \theta}{2}, \quad (4.8)$$

поскольку $W_k = 2\sigma_{\text{ЖГ}}$.

Из уравнения (4.8) видно, что для увеличения смачивания, нужно увеличить W_a или уменьшить W_k (введение ПАВ, увеличение температуры). Лучше смачивают жидкости с малым σ (углеводороды – все твердые тела, вода – только полярные вещества).

Предельным случаем смачивания является растекание. Растекание жидкости имеет место, когда межмолекулярные связи разрушаются в процессе адгезии. Из уравнения Дюпре-Юнга при растекании $\cos \theta = 1$. Тогда $\frac{W_a}{W_k} = 1$, т.е при растекании должно выполняться условие $W_a \geq W_k$.

Выражение $W_a - W_k = f$ называется коэффициент Гаркинса. Если $f > 0$, то жидкость растекается (углеводороды), $f < 0$ – жидкость не растекается (вода, ртуть). Растеканию способствует увеличение температуры, уменьшение поверхностного натяжения жидкости. Механизм растекания близок механизмам адгезии (капиллярность, диффузия, химическое взаимодействие и т.д.).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислите поверхностное натяжение на границе раздела бензол-вода после взбалтывания бензола с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение бензола и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0288 и 0,0727 Дж/м².

Решение:

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

$$\sigma_{ж1/ж2} = \sigma_{ж1/г} - \sigma_{ж2/г} = 0,0727 - 0,0288 = 0,0439 \text{ Дж/м}^2.$$

Пример 2. Вычислите коэффициент растекания и определите, будет ли гексан растекаться по поверхности воды, если работа когезии для гексана равна 0,0328 Дж/м², а работа адгезии гексана к воде равна 0,0401 Дж/м²?

Решение:

Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса:
 $f = W_a - W_k = 0,0401 - 0,0328 = 0,0073 \text{ Дж/м}^2 > 0$, следовательно гексан будет растекаться по поверхности воды.

Пример 3.

Вычислите коэффициент растекания для октана при 20°C. Поверхностное натяжение воды, октана и межфазное натяжение соответственно равны:

0,0728, 0,0218 и 0,0486 Дж/м². Будет ли октан растекаться по поверхности воды?

Решение:

Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса:

$f = \sigma_{ж1/г} - \sigma_{ж2/г} - \sigma_{ж1/ж2} = 0,0728 - 0,0218 - 0,0486 = 0,0024 \text{ Дж/м}^2 > 0$, следовательно, октан будет растекаться по поверхности воды.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить работу адгезии и коэффициент растекания жидкости, которая смачивает фторопласт, если известно, что краевые углы для воды, глицерина и бензола на фторопласте при 298 К составляют соответственно 108°, 100° та 46°. Что это за жидкость? Коэффициенты поверхностного натяжения воды, глицерина и бензола составляют соответственно: 73,0 59,2 и 28,2 мН/м. *Ответ: 47,8 мДж.*
2. Определите работу адгезии для системы вода-графит, если краевой угол воды на графите при 303 К составляет 90°. Определите коэффициент растекания воды на графите. Коэффициент поверхностного натяжения воды 69,9 мН/м. *Ответ: 69,9 мН/м, -69,9 мН/м.*
3. Доказать, возможно ли растекание водного раствора валериановой кислоты по поверхности ртути, если поверхностное натяжение на границе раствор-пар составляет 25 мДж/м²; поверхностное натяжение на границе ртуть-раствор составляет 329 мДж/м²; поверхностное натяжение на границе ртуть-пар составляет 475 мДж/м². Если раствор растекается по поверхности ртути, то покажите, как ориентированы молекулы кислоты на границе ртуть-раствор.
4. Вычислите краевой угол, образованный формамидом на поверхности желатинового геля, если работа адгезии составляет 48,7 мДж/м². Поверхностное натяжение формамида равно 38,2 мДж/м². *Ответ: 74°.*
5. Рассчитайте коэффициент растекания олеиновой кислоты по поверхности воды при 20°C. Поверхностное натяжение воды, кислоты и межфазное натяжение соответственно равны: 0,0728, 0,0323 и 0,0160 Дж/м². Будет ли кислота растекаться по воде? *Ответ: 0,0245 Дж/м².*

6. Теплота смачивания графита водой равна 6,285 кДж/кг, а бензолом составляет 6,704 кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?
7. Взяты вещества: йодистый этил и анилин. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны: 0,0498 и 0,0832 Дж/м², а работы адгезии равны: 0,0637 и 0,1096 Дж/м²?
8. Взяты вещества: гептан и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны: 0,0402 и 0,0556 Дж/м², а работы адгезии равны: 0,0419 и 0,0948 Дж/м². Объясните различие в коэффициентах растекания.
9. Найдите поверхностное натяжение на границе раздела гексан – вода после взбалтывания гексана с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение гексана и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0184 и 0,0727 Дж/м². *Ответ: 0,0543 Дж/м².*
10. По коэффициенту растекания определите, будет ли растекаться сероуглерод CS₂ по воде, если работа когезии для сероуглерода равна 0,0628 Дж/м², а работа адгезии сероуглерода к воде равна 0,0558 Дж/м².

ТЕСТ

1. Краевой угол смачивания не зависит от:
 - (a) природы межфазной поверхности;
 - (b) температуры;
 - (c) природы смачивающей жидкости;
 - (d) размеров капли жидкости.
2. Если краевой угол смачивания равен 90°, то адгезия между твердой поверхностью и жидкостью меньше ее когезии на:
 - (a) 25%;
 - (b) 50%;
 - (c) 75%;
 - (d) 100%.
3. На межфазной поверхности бензол/воздух плавает кусочек силикагеля. Что следует добавить в бензол, чтобы природа поверхности силикагеля изменилась?
 - (a) поваренную соль;
 - (b) гексан;

- (с) гексанол;
 - (d) гексацианоферрат калия.
4. Как называется точка с концентрацией ПАВ, при которой наблюдается изменение природы поверхности с гидрофобной на гидрофильную?
- (a) точка росы;
 - (b) точка инверсии;
 - (с) точка кипения;
 - (d) точка эвтектики.
5. Смачивание жидкостью твердой поверхности происходит в случае, когда работа когезии жидкости меньше работы адгезии более чем в:
- (a) 3 раза;
 - (b) 2 раза;
 - (с) 4 раза;
 - (d) работы адгезии и когезии одинаковы.
6. Растекание жидкости по поверхности твердого тела происходит в случае, когда:
- (a) работа адгезии равна нулю;
 - (b) работа адгезии меньше работы когезии;
 - (с) работа адгезии больше работы когезии;
 - (d) работы адгезии и когезии одинаковы.
7. Количественной характеристикой растекания является коэффициент:
- (a) Дюпре;
 - (b) Юнга;
 - (с) Гаркинса;
 - (d) фильности.
8. Вода не растекается по фторопласту. Какой фактор нужно изменить, чтобы ситуация изменилась?
- (a) повысить температуру;
 - (b) повысить давление;
 - (с) повысить шероховатость поверхности;
 - (d) повысить поверхностное натяжение воды.
9. Среди приведенных твердых поверхностей олеофильной является:
- (a) силикон;
 - (b) кварц;
 - (с) керамика;
 - (d) металл.

10. Какой из материалов не смачивается водой, если известна величина краевого угла смачивания:
- (a) пенополиуретан - 76° ;
 - (b) сталь - 87° ;
 - (c) галлий - 45° ;
 - (d) тефлон - 108° .

5. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Капиллярные явления наблюдаются в узких трубках, в которых силы поверхностного натяжения соизмеримы по величине с силой тяжести, действующей на поверхностный слой жидкости. В этом случае уменьшение поверхностной энергии происходит через ее переход в механическую, что находит свое выражение в искривлении поверхности жидкости. Рассмотрим поведение жидкости (воды) в двух тонких капиллярах радиусом r_c и различной природы (рис. 5.1). Жидкость стремится сформировать мениск с равновесным краевым углом θ . При этом в случае образования вогнутого мениска знак кривизны поверхности считается отрицательным, а в случае выпуклого – положительным. Знак кривизны поверхности определяется положением центра кривизны поверхности. Если центр лежит вне жидкой фазы, то кривизна отрицательная, если внутри – то положительная. В области вогнутого мениска создается пониженное давление, а в области выпуклого – повышенное давление за счет искривления межфазной поверхности. Разность между величинами давления паров жидкости над искривленной и плоской поверхностями называется избыточным давлением или лапласовским.

Выведем формулу для расчета избыточного давления. Поскольку поверхностная энергия переходит в механическую, то:

$$\sigma ds = \Delta P dV, \Delta P = \sigma \frac{ds}{dV}, \quad (5.1)$$

где $\frac{ds}{dV}$ – это кривизна поверхности.

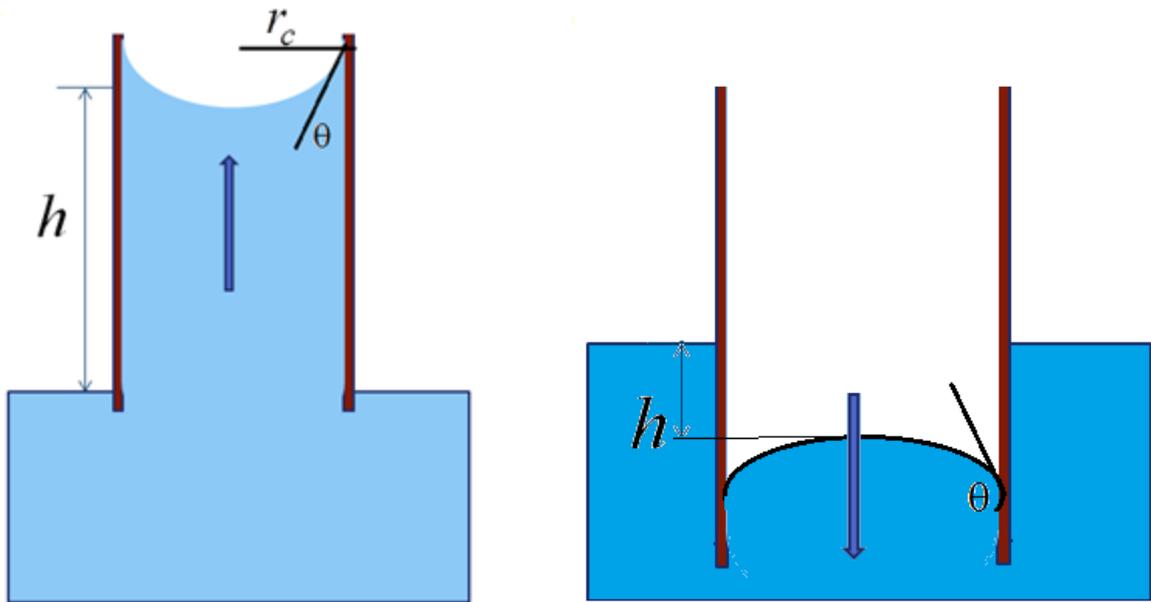
Для сферической поверхности:

$$\frac{ds}{dV} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \frac{2}{r}, \quad (5.2)$$

где r – радиус кривизны поверхности мениска.

Отсюда имеем выражение для расчета избыточного давления (формула Лапласа):

$$\Delta P = \pm \frac{2\sigma}{r}. \quad (5.3)$$



а) гидрофильный капилляр

б) гидрофобный капилляр

Рис. 5.1. Поведение воды в капилляре

В соответствии с формулой Лапласа можно считать, что на мениске существует перепад давления ΔP . Поднятие жидкости будет продолжаться, пока капиллярное давление не уравновесится давлением столбика жидкости, равным:

$$\Delta P = (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})gh, \quad (5.4)$$

где h – длина столбика жидкости, g – ускорение свободного падения, $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ – плотности жидкости газовой фазы.

Из равенства капиллярного и гидростатического давлений находим высоту столбика жидкости в капилляре (формула Жюрена):

$$h = \frac{2\sigma}{r(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})g} \text{ или } h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_c(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})g}, \quad (5.5)$$

если связать капиллярное поднятие с радиусом капилляра r_c .

Из уравнения Жюрена следует, что:

- 1) если $\cos\theta > 0$, то $h > 0$;
- 2) если $\cos\theta < 0$, то $h < 0$;
- 3) если $\cos\theta = 1$, то $r = r_c$.

У тела с искривленной поверхностью меняется не только внутреннее давление, но и его свободная энергия: $\Delta G = \frac{ds}{dV} \cdot \sigma V_M$, что ведет к изменению давления насыщенных паров над поверхностью этого тела, выражаемого уравнением Кельвина (Томсона):

$$\ln \frac{P}{P_s} = \frac{\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{ds}{dV}, \quad (5.6)$$

где P и P_s – давление насыщенного пара над поверхностью, имеющей кривизну, и над плоской поверхностью соответственно; V_M – молярный объем вещества в конденсированном состоянии.

Последнее уравнение, записанное для сферической поверхности радиуса r с отрицательной кривизной, называется уравнением капиллярной конденсации:

$$\ln \frac{P}{P_s} = \pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}. \quad (5.8)$$

Согласно этому уравнению конденсация пара в капилляре с вогнутым мениском жидкости происходит при давлении более низком, чем конденсация на плоской поверхности той же жидкости.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Чему равен коэффициент поверхностного натяжения воды, если с помощью пипетки, имеющей кончик диаметром 0,4 мм, можно дозировать воду с точностью до 0,01 г?

Решение:

Воспользуемся условием равновесия в системе, когда силы поверхностного натяжения в узком кончике пипетки уравновешиваются силой тяжести капли жидкости:

$$\pi \cdot d \cdot \sigma = m \cdot g.$$

Отсюда поверхностное натяжение воды составит:

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{\pi \cdot d} = \frac{0,01 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81}{3,14 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \text{ Н/м.}$$

Пример 2. Стекланный стержень диаметром $d_1 = 1,5$ мм вставили симметрично в стекланный капилляр с диаметром внутреннего канала $d_2 = 2,0$ мм. Затем всю систему установили вертикально и привели в

соприкосновение с поверхностью воды. На какую высоту поднимется вода в таком капилляре?

Решение:

Воспользуемся формулой Жюрена для расчета капиллярного поднятия жидкости:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})g}$$

В случае, когда газ – воздух, его плотностью можно пренебречь, и в формуле Жюрена ограничиться учетом только плотности жидкости (воды), а смачивание стенок капилляров принять полным, т.е. $\theta=0^\circ$. Тогда для системы из двух concentрических капилляров можно записать:

$$h = \frac{4\sigma}{\rho_{\text{ж}}(d_2 - d_1)g} = \frac{4 \cdot 71,96 \cdot 10^{-3}}{0,997 \cdot 10^3 \cdot (2 - 1,5) \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} = 58,86 \cdot 10^{-3} \text{ м} \approx 6 \text{ см.}$$

Пример 3. В дне сосуда со ртутью имеется круглое отверстие диаметром 70 мкм. При какой максимальной высоте слоя ртути она не будет вытекать через отверстие? Поверхностное натяжение ртути 0,472 Дж/м², плотность ртути – 13,6 г/см³.

Решение:

Ртуть не будет вытекать до тех пор, пока сила давления ее столба не превысит силу поверхностного натяжения:

$$\pi \cdot d \cdot \sigma = \rho \cdot g \cdot h \cdot S.$$

Отсюда:

$$h = \frac{\sigma d}{\rho g \cdot \frac{\pi d^2}{4}} = \frac{4\sigma}{\rho g d} = \frac{4 \cdot 0,472}{13600 \cdot 9,81 \cdot 70 \cdot 10^{-6}} = 0,202 \text{ м.}$$

Пример 4. Определите, насколько давление паров над каплями воды диаметром 0,1 мкм больше, чем давление паров над плоской поверхностью при температуре 298 К. Поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м², мольный объем воды 18,05 см³/моль. Давление насыщенных паров воды над плоской поверхностью составляет 2338 Па.

Решение:

Воспользуемся формулой Томсона для расчета избыточного давления над сферической поверхностью капли:

$$\ln \frac{P}{P_s} = \frac{2\sigma V_m}{rRT} = \frac{2 \cdot 71,96 \cdot 10^{-3} \cdot 18,05 \cdot 10^{-6}}{0,1 \cdot 10^{-6} \cdot 8,314 \cdot 298} = 0,1.$$

Отсюда $\frac{P}{P_s} = 1,1$.

Тогда давление насыщенных паров над поверхностью капель воды:

$$P = 1,1 \cdot 2338 = 2572 \text{ Па.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить давление насыщенного пара ртути над выпуклым мениском в капилляре с радиусом 1 мкм при 293 К. Краевой угол смачивания принять равным 120° , давление пара над макрофазой 0,160 Па, поверхностное натяжение и плотность ртути составляют 465 мДж/м² и 13,6 г/см³ соответственно. *Ответ: 0,158 Па.*
2. Капиллярное давление в капле бензола составляет $1,15 \cdot 10^7$ Па. Определите удельную поверхность капель бензола, равновесных с паром при 293 К. Давление насыщенных паров бензола над макрофазой составляет 100 кПа, поверхностное натяжение – 32 мН/м. *Ответ: $5,34 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$.*
3. Рассчитать уровень повышения воды в капиллярах с радиусами 5 мм, 5 мкм и 0,5 мкм. Смачивание принять полным, поверхностное натяжение и плотность воды - 72 мН/м и 1 г/см³ соответственно. *Ответ: 2,9 мм, 2,9 м, 29 м.*
4. На какую высоту поднимется вода между двумя вертикальными стеклянными пластинками, частично опущенными в эту жидкость, если расстояние между ними равно $h=0,5$ мм, $\sigma=73$ мН/м, $\rho=0,997$ г/см³, $\theta=0^\circ$? *Ответ: 30 мм.*
5. Рассчитайте капиллярное давление в капле ртути с дисперсностью $0,01 \text{ мм}^{-1}$, если поверхностное натяжение ртути составляет 0,475 Дж/м², атмосферное давление составляет 100 кПа. *Ответ: $2,9 \cdot 10^5 \text{ Па}$.*
6. Чтобы стряхнуть ртуть в медицинском термометре, нужно ускорение, равное $10g$. Рассчитайте диаметр перетяжки в капилляре термометра, если поверхностное натяжение ртути 0,475 Дж/м², длина столбика ртути выше претяжки 5 см, плотность ртути 13,54 г/см³. *Ответ: 14,3 мкм.*
7. 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 мДж/м², мольный объем воды 18,05 см³/моль. *Ответ: на 1%.*
8. В спирт опущена трубка. Диаметр её внутреннего канала равен $5 \cdot 10^{-4}$ м. на какую высоту поднимется спирт в трубке? Плотность спирта 800 кг/м³, поверхностное натяжение – 21,9 мН/м. Смачивание принять полным. *Ответ: 11 мм.*

9. Керосин поднялся по капиллярной трубке на высоту $15 \cdot 10^{-3}$ м. определите радиус трубки, если коэффициент поверхностного натяжения керосина $24 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а его плотность 800 кг/м³. Смачивание принять полным. *Ответ: 0,41 мм.*
10. В капиллярной трубке радиусом $0,5 \cdot 10^{-3}$ м жидкость поднялась на $11 \cdot 10^{-3}$ м. Определите плотность данной жидкости, если её коэффициент поверхностного натяжения $0,022$ Н/м. *Ответ: 815 кг/м³.*

ТЕСТ

1. Два графитовых капилляра с радиусами r_1 и r_2 ($r_1 > r_2$) частично погружены в бензол. Как будут соотноситься между собой высоты капиллярного поднятия h_1 и h_2 ?
- (a) $h_1 > h_2$;
 - (b) $h_1 < h_2$;
 - (c) $h_1 = h_2$;
 - (d) $h_1 = 0$.
2. При измерении поверхностного натяжения воды методом капиллярного поднятия лаборант плохо очистил внутреннюю поверхность капилляра от жирового налета. Каким образом результаты оценки σ по формуле Жюрена исказились в таком опыте?
- (a) стали завышенными;
 - (b) стали заниженными;
 - (c) никак не исказились.
3. Капиллярные явления обусловлены переходом избыточной поверхностной энергии в:
- (a) электрическую;
 - (b) механическую;
 - (c) химическую;
 - (d) тепловую.
4. При частичном погружении стеклянного капилляра в чашу с водой (уровень воды в чаше l), вода в капилляре поднялась на уровень h . Если зажать второй конец капилляра пальцем и вытащить его из чаши, то уровень воды в капилляре будет:
- (a) $h-l$;
 - (b) $l-h$;
 - (c) $l=h$;

- (d) $l+h$.
5. Кварцевый капилляр поместили в резервуар с бензолом. Как будет соотноситься уровень бензола в капилляре по сравнению с уровнем бензола в резервуаре? Какова форма мениска?
- (a) меньше, выпуклый;
 - (b) больше, выпуклый;
 - (c) меньше, вогнутый;
 - (d) больше, выпуклый.
6. Имеется короткий конусоподобный капилляр из графита, в котором содержится ртуть. В какую сторону ртуть будет затягиваться под действием капиллярных сил?
- (a) в сторону узкой части капилляра;
 - (b) в сторону широкой части капилляра;
 - (c) будет неподвижна.
7. Имеется короткий конусоподобный капилляр из стекла, в котором содержится толуол. В какую сторону толуол будет затягиваться под действием капиллярных сил?
- (a) в сторону узкой части капилляра;
 - (b) в сторону широкой части капилляра;
 - (c) будет неподвижен.
8. Представьте, что капиллярное поднятие жидкостей изучают на Луне. Как высота столба жидкости в капилляре в невесомости будет отличаться от соответствующей величины в случае опытов на Земле?
- (a) поднятие будет выше земного;
 - (b) поднятие будет ниже земного;
 - (c) одинаково;
 - (d) поднятия вообще не будет наблюдаться.
9. Во фторопластовом капилляре находится сероуглерод. Какова форма мениска жидкости?
- (a) выпуклая;
 - (b) вогнутая;
 - (c) ровная;
 - (d) волнистая.
10. Водяной пар конденсируется в трех стеклянных капиллярах со следующим соотношением радиусов $r_1 > r_2 > r_3$. В каком случае давление паров при конденсации будет наименьшим?
- (a) для r_1 ;

- (b) для r_2 ;
 (c) для r_3 ;
 (d) давление одинаково во всех случаях.
11. Как соотносятся между собой давления насыщенных паров одной и той же жидкости при одинаковых внешних условиях над каплей p_r , над вогнутым мениском того же радиуса p_m и плоскостью макрофазы p_s ?
- (a) $p_r < p_m < p_s$;
 (b) $p_r > p_s > p_m$;
 (c) $p_r < p_m = p_s$;
 (d) $p_r = p_m > p_s$.
12. Давление насыщенного пара над выпуклым мениском при прочих равных условиях будет тем больше, чем
- (a) меньше температура;
 (b) меньше поверхностное натяжение;
 (c) меньше радиус кривизны мениска;
 (d) меньше молярный объем.
13. Как соотносятся между собой радиусы капилляра (r) и кривизны мениска (r_0), если краевой угол смачивания равен 0° ?
- (a) $r < r_0$;
 (b) $r > r_0$;
 (c) $r = r_0$.

6. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

6.1. Механизм образования

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов, электронов в поверхностном слое, вследствие этого контактирующие фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так возникает на поверхности двойной электрический слой (ДЭС). Он имеет свой потенциал ϕ , заряд q и емкость.

Различают три возможных механизма образования двойного электрического слоя:

1. Поверхностная ионизация – переход ионов, электронов из одной фазы в другую, например, с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, образуя со стороны газовой фазы электронное облако. Количественная характеристика процесса – это работа выхода. В результате

поверхность металла приобретает заряд «+», а газовая фаза «-» – возникает ДЭС.

В воде на поверхности серебра может образовываться ДЭС по следующему механизму: при растворении осадка AgI в воду преимущественно переходят ионы Ag^+ , потому что они сильнее гидратируются. В результате поверхность Ag будет иметь избыточный отрицательный заряд за счет I^- (потенциал определяющий ион), который будет нейтрализован избытком Ионов Ag^+ (противоионов). При добавлении к раствору соли AgNO_3 возрастает электрохимический потенциал Ag , поэтому потенциалопределяющий ион и противоион поменяются местами. Для определения заряда поверхности используют правило Фаянса-Пескова, согласно которому структуры кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав.

2. Адсорбция. ДЭС может образовываться за счет выборочной адсорбции в межфазном слое ионов, электронов, не входящих в состав вещества, т. е. соединения примесей. Так, добавка в систему металл – вода раствора NaCl приводит к выборочной адсорбции Cl^- -ионов на поверхности металлов. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла, компенсируемый положительным Na^+ в прилегающем слое раствора, то есть на межфазной поверхности образования ДЭС.

3. Ориентационный механизм. Если межфазная поверхность образована веществами не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образовываться в результате ориентирования полярных молекул соприкасающихся фаз в результате их взаимодействия. По этому механизму образуется ДЭС при адсорбции полярных молекул, которые не способны диссоциировать из раствора. Для определения знака заряда на поверхности в безэлектролитном растворе работает правило Кена: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость ϵ . Поэтому все вещества, которые не способны диссоциировать и находятся в контакте с водой, за счет большой ее диэлектрической проницаемости заряжаются отрицательно.

6.2. Строение двойного электрического слоя

Межмолекулярные силы, действующие на границе раздела двух фаз, отличаются от сил, которые действуют внутри каждой фазы. Так, на межфазной границе и в объеме фаз концентрации каких-либо подвижных частиц должны быть разными, а дипольные молекулы должны ориентироваться у межфазной границы из-за наличия поверхностной

энергии. В результате на границе раздела двух фаз возникает тонкий поверхностный слой, который состоит из разделенных электрических зарядов противоположного знака – двойной электрический слой (ДЭС).

Представления о строении ДЭС за сто лет истории претерпели изменения. Немецкий физик Георг Квинке сделал предположение о существовании ДЭС в связи с открытием ряда электрокинетических явлений. Гельмгольц и Перрен представляли его строение по аналогии со строением плоского конденсатора. Предполагалось, что на границе соприкасающихся фаз заряды располагаются в виде двух рядов разноименных ионов. Толщина слоя считалась близкой к размерам молекул или сольватированных ионов, на этом расстоянии разность потенциалов φ уменьшалась до 0. Поверхностный заряд определялся в соответствии с теорией плоского конденсатора.

Однако, такое строение возможно без учета теплового движения ионов. Независимо друг от друга Луи Гуи в 1910 г. и Дэвид Чепмен в 1913 г. предложили строение ДЭС с учетом теплового движения. По их мнению, все противоионы будут рядом с потенциалопределяющими ионами только при 279 К. При более высоких температурах из-за кинетической энергии ионов они располагаются не упорядоченно, а образуют размытую диффузионную структуру.

Современная теория строения ДЭС предложена Отто Штерном. Она объединяет обе предыдущие теории: слой противоионов состоит из двух частей: на поверхности – адсорбционный слой Гельмгольца толщиной δ не более диаметра гидратированных ионов; далее находится диффузионный слой Гуи толщиной λ с потенциалом φ_δ , которые зависят от свойств и состава системы.

Разграничение зарядов может происходить разнообразными путями. Рассмотрим явление, которое происходит при погружении твердого тела в раствор, содержащий электролит, ионы которого родственны твердой поверхности. В этом случае ионы, которые по своим свойствам близки к ионам, формирующим твердую поверхность, способны самопроизвольно переходить из жидкой фазы на твердую поверхность и заряжать ее. Ионы, которые придают поверхности определенный заряд, называются потенциалопределяющими (ПО). Если в растворе присутствует стехиометрическая смесь катионов и анионов, то после адсорбции на твердой поверхности потенциалопределяющих ионов в жидкой фазе остается избыток ионов противоположного знака. Ионы знака заряда, противоположного знаку заряда потенциалопределяющих ионов, под действием электростатических сил притяжения и отталкивания будут подходить к твердой поверхности и

компенсировать ее заряд. Ионы, которые компенсируют заряд поверхности называются противоионами (ПИ). Концентрация последних на границе раздела фаз вблизи межфазной поверхности больше их концентрации в объемной фазе. Таким образом, при определенных условиях на поверхности твердого тела, погруженного в раствор, образуется слой потенциалопределяющих ионов и слой противоионов (рис. 6.1). Оба слоя ионов – потенциалопределяющих и противоионов – вместе образуют на границе твердое тело–раствор ионный двойной электрический слой. В целом, при адсорбции твердая поверхность приобретает заряд одного знака, а жидкая фаза – противоположного.

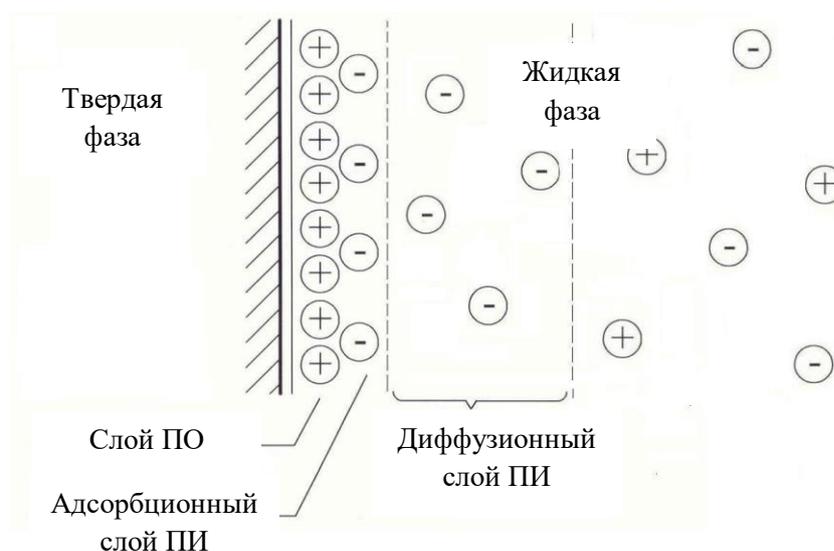


Рис. 6.1. Схема строения двойного электрического слоя.

В соответствии с современной точкой зрения на строение ДЭС, потенциалопределяющие ионы принадлежат твердой поверхности, строение же противоионного слоя ДЭС имеет более сложную структуру. Следовательно, часть заряда со стороны раствора связана с поверхностными силами, а оставшаяся часть заряда распределена в жидкой фазе. Часть противоионов, расположенных в непосредственной близости от заряженной поверхности, находится под действием не только электрического поля потенциалопределяющих ионов, но и под влиянием специфических адсорбционных (молекулярных) сил со стороны поверхности, в результате чего они удерживаются поверхностью на очень близком расстоянии (порядка 1-2 молекул) и плотно примыкают к поверхности твердого тела. Этот слой противоионов, который притягивается к поверхности под действием

адсорбционных и электрических сил и принадлежит твердой поверхности, называется адсорбционным противоионным слоем.

Другие противоионы содержатся в жидкой фазе и находятся под преимущественным влиянием сил диффузии, а также сил взаимного отталкивания. Действие этих сил приводит к рассеиванию противоионов и их концентрация постепенно уменьшается от максимального значения у поверхности твердого тела до некоторой величины, равной концентрации ионов в глубине раствора. Слой противоионов, слабо удерживаемых поверхностью и расположенных рассеяно, называется диффузным слоем. Между противоионами диффузного слоя и свободными ионами того же знака, которые находятся в жидкости, существует динамическое равновесие. Строение двойного электрического слоя иллюстрирует рисунок 6.1. На этом рисунке заштрихованная часть отражает твердую фазу, а не заштрихованная – раствор; положительные и отрицательные ионы, которые образуют двойной электрический слой и свободные ионы раствора, т. е. ионы, не входящие в двойной электрический слой обозначены соответственно как «+» и «-».

Двойной электрический слой ионов возникает также при погружении в жидкость твердого тела, поверхностные молекулы которого способны диссоциировать. При этом ионы одного знака заряда остаются на поверхности твердого тела, и обуславливают его заряд – потенциалопределяющие ионы, а ионы другого знака заряда – противоионы – выходят в жидкую фазу и образуют соответственно адсорбционный и диффузный слои. Такой эффект возникает всегда, когда заряженные частицы могут переходить через границу раздела между двумя фазами, как, например при ионизации поверхностных групп коллоидных частиц, либо на границе раздела кристаллик соли – раствор, или на металлическом электроде.

На основе теории двойного электрического слоя рассмотрим строение коллоидных мицелл.

6.3. Строение коллоидной мицеллы

Во всяком коллоидном растворе различают дисперсионную среду и дисперсную фазу. Дисперсная фаза состоит из ультрамикрочастиц кристалликов раздробленного вещества, размер которых лежит в интервале от 10^{-7} до 10^{-9} м. Эти кристаллики имеют поверхность раздела с окружающей жидкостью – дисперсионной средой. На границе раздела кристаллик–жидкость образуется двойной электрический слой ионов, как рассматривалось выше, или за счет избирательной адсорбции ионов из

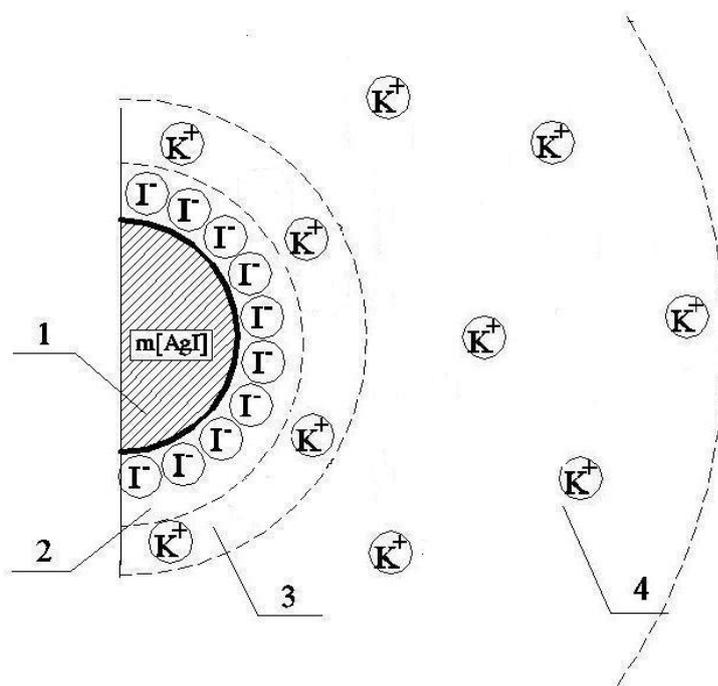
дисперсионной среды, либо за счет ионизации поверхностных молекул вещества, которая образует дисперсную фазу. Совокупность ультрамикрорекристаллика и ионов двойного электрического слоя, который возникает на границе кристаллика и раствора, называется коллоидной мицеллой. Ультрамикрорекристаллик коллоидных размеров – это внутренняя часть мицеллы, состоящая из агрегата атомов, молекул или ионов, которые образуют дисперсную фазу, и поэтому называется агрегатом. Агрегат мицеллы вместе со слоем потенциалопределяющих ионов составляют ядро. Ядро мицеллы вместе с адсорбционным слоем противоионов называется собственно коллоидной частицей (или гранулой). В состав гранулы входят не все противоионы, а только некоторая их часть, которая прочно связана с поверхностью агрегата, следовательно, заряд потенциалопределяющих ионов компенсируется только частично, и поэтому гранула всегда заряжена. Гранула вместе с диффузным слоем составляют мицеллу. Мицелла, в отличие от гранулы, в целом электронейтральна, потому, что заряд гранулы компенсируется противоионами диффузного слоя. Строение мицеллы иллюстрируется рисунком 6.2, на котором изображена мицелла золя йодистого серебра AgI в растворе йодистого калия KI .

Строение мицеллы можно выразить специальной формулой. Например, для рассмотренного выше золя AgI можно написать такую формулу мицеллы: $\{[AgI]_m nI^- xK^+\}(n-x)K^+$. Здесь $[AgI]_m$ – агрегат, твердая частица, на которой происходит формирование ДЭС; $[AgI]_m nI^-$ – ядро с отрицательным зарядом, равным n единиц заряда; $\{[AgI]_m nI^- xK^+\}$ – гранула с отрицательным зарядом, равным $(n-x)$ единицам заряда; $\{[AgI]_m nI^- xK^+\}(n-x)K^+$ – мицелла, электронейтральное образование. В приведенных формулах m обозначает количество молекул труднорастворимого йодистого серебра, которые образуют агрегат мицеллы; n – количество потенциалопределяющих ионов I^- ; x – количество противоионов K^+ адсорбционного слоя; $(n-x)$ – количество противоионов K^+ диффузного слоя.

6.4. Электрокинетический потенциал

В результате адсорбции ионов или диссоциации поверхностных молекул твердой фазы ее поверхность заряжается до определенного потенциала, величина которого зависит от многих факторов. При удалении от твердой поверхности в пределах двойного электрического слоя этот потенциал, который называется общим, или термодинамическим, уменьшается от величины ϕ^0 на поверхности раздела до нуля за пределами двойного слоя на расстоянии x (рис. 6.3). В очень разбавленных растворах это расстояние, в

общем случае, может достигать $x=\infty$. На рисунке 6.3 для удобства рассмотрения ось потенциала совпадает с проекцией поверхности твердой фазы на плоскость рисунка, а на оси абсцисс отложено расстояние от поверхности твердой фазы, x . Линия NCD соответствует падению общего потенциала φ в пределах всего двойного слоя, линия NC – линейное падение потенциала в адсорбционном слое и линия CD показывает изменение потенциала φ в диффузном слое по экспоненте, согласно распределения противоионов. Потенциал на границе между адсорбционной и диффузной частью равен φ_δ и имеет название диффузного потенциала.



1 – агрегат; 2 – слой потенциалопределяющих ионов; 3 – адсорбционный слой противоионов; 4 – диффузный слой противоионов; 1 и 2 ядро; 1, 2 и 3 – гранула или частица коллоидной мицеллы; 1-4 – коллоидная мицелла

Рис. 6.2. Схема строения мицеллы золя йодистого серебра

ДЭС может быть разрушен, если к системе приложить внешнее постоянное электрическое поле. Под влиянием внешнего электрического поля противоионы диффузного слоя ДЭС, как меньше связанные с твердой поверхностью, могут отрываться от гранулы и двигаться к электроду с противоположным знаком заряда. При этом на границе разрыва А–В (рис. 6.3), которая называется плоскостью скольжения и совпадает с пределом адсорбционный-диффузный слой ДЭС, возникает потенциал. Такой потенциал получил название – электрокинетический потенциал или ζ -потенциал. При расчетах предполагают, что электрокинетический потенциал

примерно равен потенциалу на границе адсорбционного и диффузного слоев $\zeta \approx \varphi_\delta$. На рисунке 6.3 ζ -потенциал определяется отрезком СВ. При этом точка С – это точка пересечения линии изменения общего потенциала и границы скольжения АВ, то есть ζ -потенциал – это часть общего потенциала ДЭС.

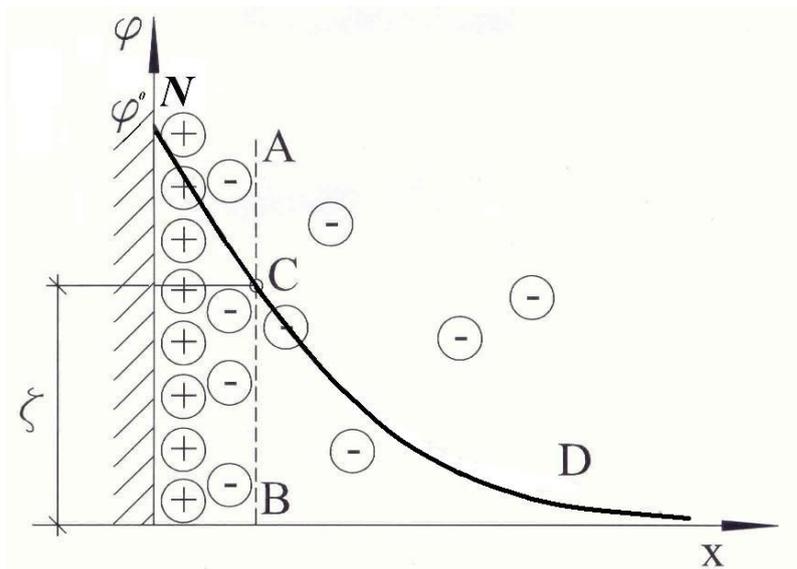


Рис. 6.3. Изменение потенциала в пределах двойного электрического слоя

6.5 Термодинамика образования ДЭС. Уравнение Липпмана

Образование ДЭС происходит самопроизвольно в результате стремления системы уменьшить энергию поверхностного слоя. Избыточная поверхностная энергия при образовании ДЭС превращается в электрическую. Из объединенного уравнения I и II начал термодинамики имеем:

$$dG = \sigma dS + \varphi dq, \text{ при } T, P, n_i = \text{const.} \quad (6.1)$$

Полный дифференциал энергии Гиббса:

$$dG = \sigma dS + Sd\sigma + \varphi dq + qd\varphi, \quad (6.2)$$

вычитая из него первое уравнение имеем:

$$Sd\sigma + qd\varphi = 0 \quad (6.3)$$

или $-q_s = \frac{d\sigma}{d\varphi}$ – первое уравнение Липпмана.

Оно определяет связи между q , φ и σ двойного электрического слоя.

Если знаки q_s и φ совпадают, то с увеличением потенциала поверхностное натяжение уменьшается. Если знаки q_s и φ различны, то с увеличением потенциала поверхностное натяжение увеличивается. При

малом значении q_s поверхностное натяжение слабо зависит от величины потенциала.

В реальных системах, стремящихся к равновесию, знаки q_s и φ совпадают, а значит, уменьшение поверхностного натяжения сопровождается увеличением потенциала. Емкость конденсатора $c = \frac{dq}{d\varphi}$. Считая ДЭС конденсатором и подставив в это уравнение значение q из первого уравнения Липпмана, получим второе уравнение Липпмана:

$$c = -\frac{d^2q}{d\varphi^2}. \quad (6.4)$$

Оно позволяет определить емкость, зная зависимость $\sigma = f(\varphi)$.

6.7. Уравнение электрокапиллярной кривой

Название уравнения связано с прибором – капиллярным электрометром, используемым Липпманом для экспериментов по выводу этого уравнения.

Подставим выражение для емкости $c = \frac{q_s}{\varphi}$ в первое уравнение Липпмана:

$$q_s = -\frac{d\sigma}{d\varphi}; \quad \frac{d\sigma}{d\varphi} = -c\varphi; \quad d\sigma = -c\varphi d\varphi. \quad (6.5)$$

Проинтегрируем его по σ в пределах от σ до σ_{max} и по φ – от φ до φ_0 (точка нулевого заряда), тогда получим:

$$\int_{\sigma}^{\sigma_{max}} d\sigma = -c \int_{\varphi}^{\varphi_0} \varphi d\varphi,$$

$$\sigma_{max} - \sigma = c \left[\frac{\varphi^2}{2} - \frac{\varphi_0^2}{2} \right]. \quad (6.6)$$

Если принять $\varphi=0$ в точке нулевого заряда, получим уравнение капиллярной кривой:

$$\sigma = \sigma_{max} - c \frac{\varphi^2}{2}. \quad (6.7)$$

Оно характеризует изменение поверхностного натяжения от потенциала при $c=const$. Симметричность ветвей параболы говорит о равном сродстве катионов и анионов к поверхности, если они выступают в качестве противоионов. Обычно ветви несимметричны. Вершина кривой отмечает точку нулевого заряда, то есть σ не зависит от φ , но φ может быть не равно нулю. Его тогда называют потенциалом «нулевого заряда».

Для оксидов и гидроксидов, у которых в воде потенциалопределяющими ионами являются OH^- и H^+ , точка нулевого заряда соответствует определенному значению рН (здесь величины зарядов обоих знаков равны, их алгебраическая сумма равна нулю). рН изоэлектрической точки зависит от кислотно-основных свойств вещества.

$$pH_{\text{и.э.т.}} = 1/2(pK_1 + pK_2). \quad (6.8)$$

Чем больше кислотность вещества, тем меньше рН изоэлектрической точки.

6.8. Влияние электролитов на ДЭС. Перезарядка поверхности

Величина электрокинетического потенциала зависит от различных факторов: от концентрации электролитов, зарядов и радиусов ионов электролитов, диэлектрической проницаемости растворителя, температуры, рН дисперсионной среды, и др. Рассмотрим, как влияет на величину ζ -потенциала концентрация электролитов. По отношению к твердой поверхности различают индифферентные и неиндифферентные электролиты. Индифферентным называется электролит, не имеющий ионов, способных адсорбироваться на твердой поверхности. Неиндифферентным называется электролит, один из ионов которого способен адсорбироваться на твердой поверхности. Повышение концентрации индифферентных и неиндифферентных электролитов по-разному влияют на изменение ζ -потенциала.

С повышением концентрации индифферентного электролита в растворе противоионы ДЭС из диффузионного слоя под воздействием одинаковых с ними по знаку ионов электролита переходят в адсорбционный слой, компенсируют заряд потенциалопределяющих ионов, и в результате общий потенциал на границе адсорбционного и диффузионного слоев (в плоскости скольжения), то есть ζ -потенциал уменьшается. Переход противоионов в адсорбционный слой под воздействием индифферентного электролита, добавляемого к раствору, вызывает и уменьшение толщины диффузионного слоя. Таким образом, толщина диффузионного слоя и величина ζ -потенциала уменьшаются при увеличении в растворе концентрации индифферентного электролита. При некоторой концентрации электролита ζ -потенциал становится равным нулю, а диффузионный слой перестает существовать. Тогда двойной электрический слой состоит только из слоя потенциалопределяющих ионов и адсорбционного слоя противоионов. Это соответствует так называемому изоэлектрическому состоянию системы.

Изменение ζ -потенциала при увеличении концентрации индифферентного электролита иллюстрирует рисунок 6.4 (а, б).

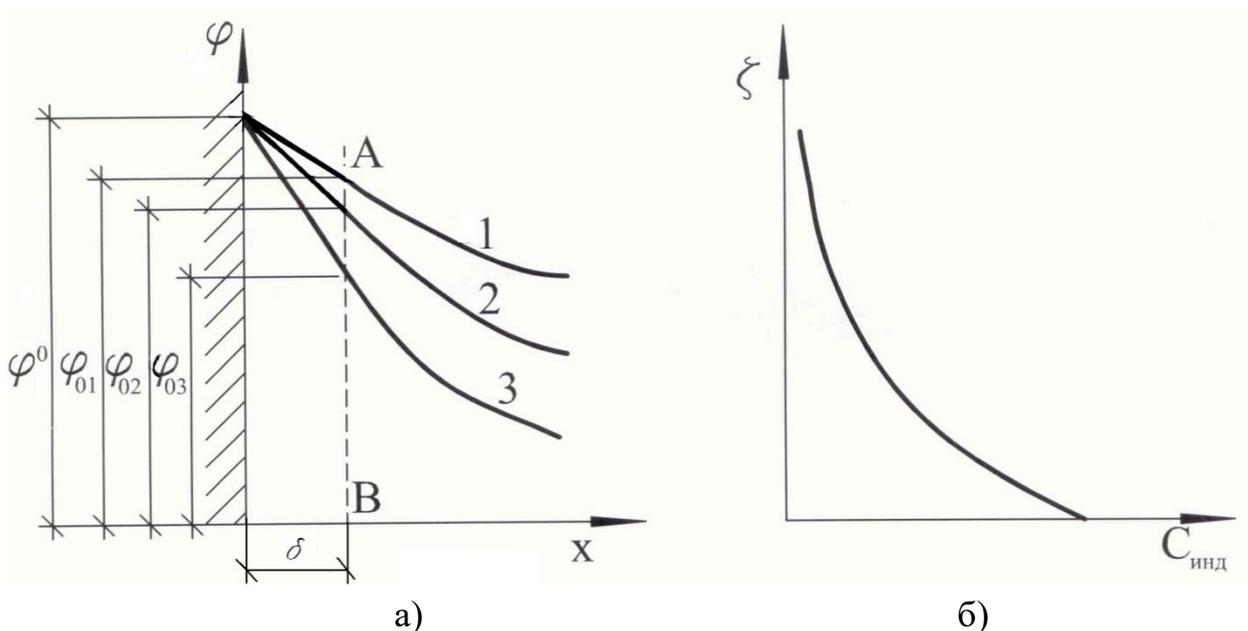


Рис. 6.4. Влияние концентрации индифферентного электролита $C_{\text{инд}}$ на электрокинетический потенциал (концентрация электролита увеличивается от кривой 1 к кривой 3)

При добавлении неиндифферентного электролита ионы последнего по-разному влияют на величину ζ -потенциала. С одной стороны, ионы, способные адсорбироваться на поверхности, повышают потенциал поверхности φ_0 . Следовательно, при увеличении потенциала твердой поверхности электрокинетический потенциал тоже возрастает. С другой стороны, ионы электролита, одноименные по знаку с противоионами, вызывают переход противоионов в адсорбционный слой, что, в свою очередь, как это было показано ранее, приводит к уменьшению ζ -потенциала. При малых концентрациях неиндифферентного электролита определяющей является, в основном, первая тенденция, а при больших концентрациях, когда адсорбция ионов приближается к предельному значению, преобладает вторая тенденция. Поэтому при возрастании в растворе концентрации неиндифферентного электролита, ζ -потенциал сначала возрастает, а затем падает, проходя через максимум, как это показано на рис. 6.5.

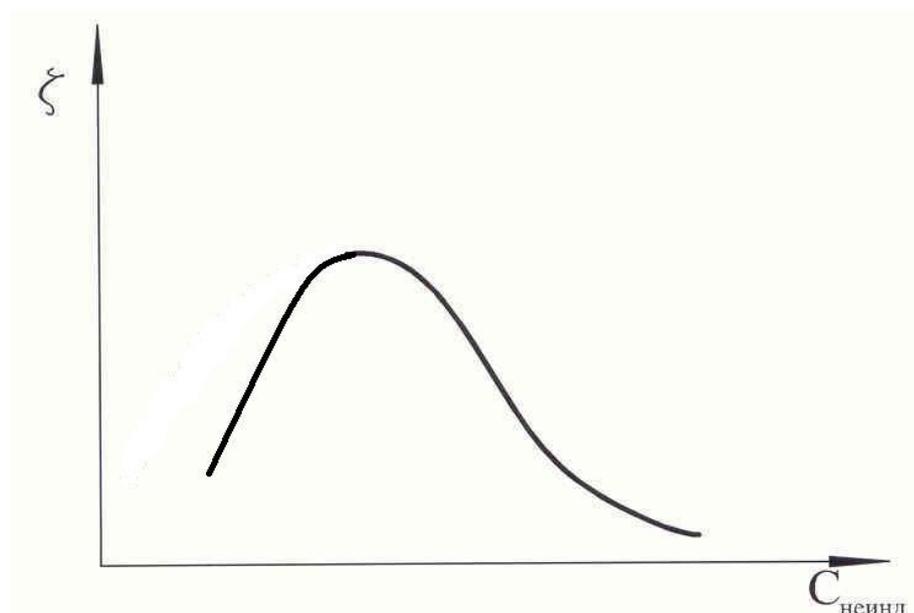


Рис. 6.5. Влияние концентрации неиндифферентного электролита $C_{\text{неинд}}$ на электрокинетический потенциал

Рассмотрим два случая, когда добавка электролитов приводит к перезарядке поверхности.

1. Электролиты, которые содержат либо ионы малых радиусов и высоких зарядов, которые способны поляризовать поверхность ядра мицеллы, либо ионы большого заряда и радиуса, способные легко поляризоваться в силовом поле частицы дисперсной фазы. Из теории межмолекулярных взаимодействий следует, что возможность поляризации взаимодействующих частиц вызывает интенсивное специфическое взаимодействие ионов с поверхностью, что приводит к адсорбционной перезарядке частицы золя. Большими адсорбционными потенциалами обладают многозарядные ионы, такие как Al^{3+} , Th^{4+} и др. Адсорбируясь в плотном слое, многозарядные противоионы могут не только полностью скомпенсировать заряд потенциалопределяющих ионов, но и превысить его, перезарядив таким образом ДЭС в плоскости Гельмгольца. После перезарядки потенциал поверхности φ_0 и потенциал в плоскости Гельмгольца (потенциал диффузного слоя) имеют разные знаки. Поскольку знак заряда в плоскости Гельмгольца изменится, то произойдет и смена противоионов в диффузном слое на ионы противоположно заряженные. Перезарядка приведет и к смене знака ζ -потенциала. При электрофорезе частицы дисперсной фазы после перезарядки поверхности сменят направление движения на противоположное.

2. К перезарядке поверхности коллоидных частиц может приводить также введение неиндифферентных электролитов, содержащие ионы,

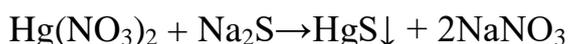
разноименные с потенциалобразующими и способные вступать в поверхностные химические реакции с последними. Химическое взаимодействие сопровождается снижением поверхностной плотности заряда, потенциала поверхности φ_0 и вызывает уменьшение ζ -потенциала частиц и агрегативной устойчивости дисперсной системы. При определенных концентрациях электролита в растворе происходит химическая перезарядка поверхности частицы, которая сопровождается перестройкой структуры ДЭС и сменой природы потенциалобразующих ионов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

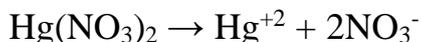
Пример 1. Золь сульфида ртути получен методом химической конденсации при избытке нитрата ртути. К какому электроду будет двигаться частица при электрофорезе? Напишите формулу мицеллы золя.

Решение:

1. Рассмотрим образование мицеллы золя сульфида ртути при избытке нитрата ртути:

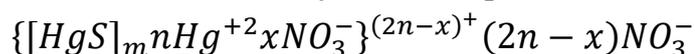


Так как нитрат ртути взят в избытке, следовательно, раствор HgNO_3 будет являться электролитом-стабилизатором, ионы которого образуют ДЭС:



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

3. Формула мицеллы запишется следующим образом:



m – количество молекул, образующих агрегат;

n – число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности агрегата;

x – число противоионов в плотной части двойного электрического слоя (адсорбционный слой);

$(2n-x)$ – число противоионов в диффузной части двойного электрического слоя;

$(2n-x)^+$ – заряд коллоидной частицы (гранулы).

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

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Золь труднорастворимого вещества получен сливанием равных объемов соответствующих растворов реагентов. Какой из электролитов находится в избытке, если при электрофорезе частица перемещается к заданному электроду? Напишите формулу мицеллы золя.

Расчетные данные

№	Реагент 1	Реагент 2	Частица движется к электроду
1	MgCl ₂	Na ₂ CO ₃	Катод
2	Mg(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	Анод
3	AgNO ₃	HBr	Катод
4	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	Анод
5	CuBr ₂	NaOH	Катод
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ SiO ₃	Анод
7	CrCl ₃	KOH	Катод
8	MgSO ₄	Na ₃ PO ₄	Анод
9	MnCl ₂	K ₂ CO ₃	Катод
10	FeCl ₃	LiOH	Анод
11	CuCl ₂	Na ₂ S	Катод
12	CuSO ₄	K ₃ PO ₄	Анод
13	AgNO ₃	K ₂ S	Катод
14	Ba(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	Анод
15	ZnSO ₄	LiOH	Катод
16	HgCl ₂	(NH ₄) ₂ S	Анод
17	SnCl ₂	Na ₃ PO ₄	Катод
18	Pb(NO ₃) ₂	K ₂ SiO ₃	Анод
19	CrCl ₃	K ₃ PO ₄	Катод
20	MnSO ₄	Na ₂ CO ₃	Анод

ТЕСТ

1. Имеются следующие системы с ДЭС. Соотнесите их с механизмом образования ДЭС.
 - 1) BaSO₄ – раствор BaCl₂, 2) латекс – раствор ПАВ, 3) сажа в воде.
 - (а) адсорбционный;
 - (б) поверхностная ионизация;

- (с) ориентационный.
2. Современная теория строения двойного электрического слоя (ДЭС) называется по имени ученого:
 - (а) Гуи;
 - (b) Чепмена;
 - (с) Гельмгольца;
 - (d) Штерна.
 3. Согласно современной теории строения ДЭС противоионы ориентируются следующим образом:
 - (а) непосредственно возле потенциалопределяющих, как плоский конденсатор;
 - (b) размыто в объеме раствора согласно распределению Больцмана;
 - (с) в виде комбинации двух предыдущих вариантов;
 - (d) противоионов нет.
 4. Изменение поверхностного натяжения от потенциала поверхности при постоянной концентрации носит характер:
 - (а) линейный;
 - (b) экспоненциальный;
 - (с) логарифмический;
 - (d) параболический.
 5. На толщину диффузной части ДЭС оказывает влияние:
 - (а) ионная сила раствора;
 - (b) давление;
 - (с) плотность раствора
 - (d) вязкость раствора.
 6. При прочих равных условиях толщина диффузионного слоя ДЭС тем больше, чем:
 - (а) больше температура;
 - (b) выше концентрация;
 - (с) меньше полярность раствора
 - (d) больше радиус противоиона.
 7. ДЭС формируется на твердых частицах в растворах следующих веществ: вода, бензол и уксусная кислота. В каком растворителе при прочих равных условиях толщина диффузионной части ДЭС максимальна?
 - (а) в случае воды;
 - (b) в случае уксусной кислоты;
 - (с) в случае бензола;

- (d) во всех случаях толщина будет одинакова.
8. При добавлении индифферентных электролитов, содержащих следующие ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} , максимальное сжатие диффузионной части ДЭС в мицеллах наблюдалось для:
- (a) Na^+ ;
 - (b) K^+ ;
 - (c) Ca^{2+} ;
 - (d) Al^{3+} .
9. За толщину диффузионной части ДЭС принимают расстояние, на котором потенциал:
- (a) увеличивается в e раз;
 - (b) уменьшается в e раз;
 - (c) стремится к бесконечности;
 - (d) стремится к нулю.
10. За толщину адсорбционной части ДЭС принимают расстояние, на котором потенциал:
- (a) начинает экспоненциально зависеть от расстояния;
 - (b) начинает линейно зависеть от расстояния;
 - (c) начинает квадратично зависеть от расстояния;
 - (d) стремится к нулю.
11. Как изменится толщина диффузионной части ДЭС на поверхности твердых частиц в растворе KNO_3 , если его ионная сила увеличится в 4 раза?
- (a) увеличится в 2 раза;
 - (b) уменьшится в 2 раз;
 - (c) увеличится в 4 раза;
 - (d) уменьшится в 4 раза.
12. Как изменится толщина диффузионной части ДЭС на поверхности твердых частиц в растворе KNO_3 , если его заменить на $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$?
- (a) увеличится в 2 раза;
 - (b) уменьшится в 3 раз;
 - (c) увеличится в 4 раза;
 - (d) никак не изменится.
13. Как изменится толщина диффузионной части ДЭС на поверхности твердых частиц в водном растворе KNO_3 , если его заменить на спиртовой?
- (a) увеличится;
 - (b) уменьшится;

(с) никак не изменится.

14. Соотнесите уравнения с их названиями:

1) $-q_s = \frac{d\sigma}{d\varphi}$

(а) второе уравнение Липпмана

2) $\sigma = \sigma_{\max} - c \left[\frac{\varphi^2 - \varphi_0^2}{2} \right]$

(b) емкость плоского конденсатора

3) $c = -\frac{d^2q}{d\varphi^2}$

(с) уравнение электрокапиллярной кривой

4) $c = \frac{dq}{d\varphi}$

(d) первое уравнение Липпмана

15. Введение каких веществ способно привести к перезарядке поверхности?

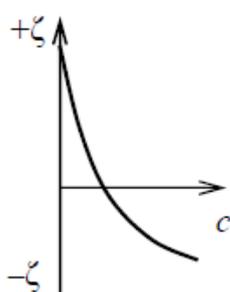
(а) ПАВ;

(b) поверхностно-инактивных веществ;

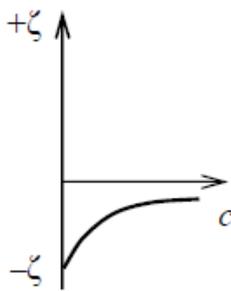
(с) индифферентных электролитов;

(d) неиндифферентных электролитов.

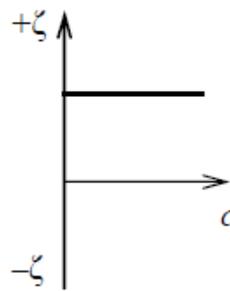
16. Как выглядит зависимость ζ -потенциала от концентрации неиндифферентного электролита?



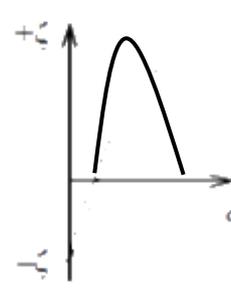
(а)



(b)



(с)



(d)

17. Как влияет добавка электролита, содержащего потенциалопределяющий ион?

(а) уменьшает ζ -потенциал;

(b) увеличивает ζ -потенциал;

(с) не влияет на ζ -потенциал;

(d) перезаряжает поверхность.

18. Получен золь CuS , стабилизированный избытком хлорида меди (II). Какой из электролитов может привести к перезарядке поверхности частиц золя?

(а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;

(b) K_2S ;

(с) Na_2SO_4 ;

(d) MgCl_2 .

19. При смешении раствора фосфата калия с избытком нитрата алюминия образовались мицеллы следующего строения:
- $\{[AlPO_4]_m nAl^{3+} xNO_3^-\}(n-x)NO_3^-$;
 - $\{[AlPO_4]_m nAl^{3+} xNO_3^-\}(3n-x)NO_3^-$;
 - $\{[AlPO_4]_m nAl^{3+} xNO_3^-\}(n-3x)NO_3^-$;
 - $\{[AlPO_4]_m nAl^{3+} xNO_3^-\}(3n-3x)NO_3^-$.
20. При смешении раствора сульфата цинка с избытком сульфида калия образовались мицеллы следующего строения:
- $\{[ZnS]_m nS^{2-} xK^+\}(n-x)K^+$;
 - $\{[ZnS]_m nS^{2-} xK^+\}(2n-x)K^+$;
 - $\{[ZnS]_m nS^{2-} xK^+\}(3n-x)K^+$;
 - $\{[ZnS]_m nS^{2-} xK^+\}(n-2x)K^+$.

7. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Электрокинетические явления были открыты в 1809 профессором Ф.Ф. Рейссом. Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием внешнего электрического поля называется электроосмосом. Явление перемещения частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля называется электрофорезом.

В 1859 г. Квинке показал, что есть явление противоположное электроосмосу. Явление, обратное электроосмосу – это течение жидкости через пористое тело под давлением, которое сопровождается возникновением разности потенциалов. Явление называется потенциалом течения. Наблюдается при продавливании жидкости через дерево, глину, песок, графит и т.д. При этом разность потенциалов $\Delta\varphi$ пропорциональна объемной скорости движения жидкости $v_{об}$.

В 1887 г. Дорн измерил $\Delta\varphi$ при седиментации частиц кварца в центробежном поле, то есть открыл явление, обратное электрофорезу – возникновение $\Delta\varphi$ при осаждении дисперсной фазы, которое получило название потенциал седиментации или осаждения (эффект Дорна).

Таким образом, электрокинетические явления по причинно-следственным признакам разделяют на две группы:

- 1) Электроосмос и электрофорез – движение фаз вызывается разностью потенциалов $\Delta\varphi$;
- 2) Потенциалы течения и седиментации – разность потенциалов $\Delta\varphi$ вызывается движением фаз.

Причиной электрокинетических явлений является наличие на границе раздела фаз ДЭС. При движении фаз происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения, проходящей через диффузионный слой. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения, называется ζ (дзета)– потенциалом или электрокинетическим потенциалом. Он всегда меньше потенциала диффузного слоя. Величина ζ зависит от природы фаз, температуры, диэлектрической проницаемости среды, заряда, вязкости и может составлять порядка 100 мВ и более (оксиды).

7.1. Электроосмос

Электроосмос – явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористой диафрагмы) под действием внешнего электрического поля. Рассчитать электрокинетический потенциал при электроосмосе можно по формуле:

$$\xi = \frac{v \cdot \wp_v \cdot \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 I}, \quad (7.1)$$

где η – вязкость среды, Н·с/м²; ε и ε_0 – диэлектрические проницаемости среды (для воды 81) и вакуума, (8,85·10⁻¹² Ф/м); \wp_v – удельная электрическая проводимость, (Ом·м)⁻¹; v – объемная скорость электроосмоса, м³/с, I – сила тока, А.

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

$$v = \frac{V}{t}. \quad (7.2)$$

Входящие в уравнение (7.1) вязкость жидкости η , диэлектрическая проницаемость ε и удельная электропроводность \wp_v измеряют в жидкости вне диафрагмы. Это вносит некоторые ошибки при расчете ζ по уравнению (7.1), так как внутри диафрагмы в тонком слое жидкости у поверхности эти величины могут иметь другие значения. Особенно заметна ошибка при расчете ζ -потенциала, если не учитывать увеличение электропроводности жидкости в тонких капиллярах диафрагмы по сравнению с жидкостью вне диафрагмы, вызываемое повышением концентрации ионов около поверхности (в пределах ДЭС).

Добавочная удельная электрическая проводимость жидкости в капиллярной системе по сравнению с жидкостью вне ее называется поверхностной проводимостью \wp_s . Поверхностная проводимость \wp_s является одной из характеристик поверхности раздела фаз, которую надо учитывать при расчете электрокинетического потенциала ζ и при выборе оптимального режима ряда технологических процессов, например при проведении электродиализа, определении пористости грунтов и т. д.

При расчете величины ζ поверхностная проводимость учитывается путем введения в уравнение коэффициента эффективности диафрагмы α :

$$\xi_s = \xi_V \cdot \alpha; \quad \alpha = \frac{\wp_V + \wp_s}{\wp_V}. \quad (7.3)$$

Этим увеличением проводимости в растворе за счет ДЭС можно пренебречь, если диаметры капилляров большие.

7.2. Электрофорез

Электрофорезом называется явление перемещения коллоидных частиц (а, следовательно, и всей дисперсной фазы) относительно неподвижной дисперсионной среды в постоянном электрическом поле. Смещение дисперсной фазы относительно среды происходит в тех системах, в которых частицы дисперсной фазы имеют коллоидные размеры. Рассмотрим, что именно происходит при электрофорезе. Противоионы диффузного слоя коллоидной мицеллы, которые находятся в жидкости под воздействием внешнего постоянного электрического поля, стремятся приблизиться к противоположно заряженному электроду, и отрываются от мицеллы. Тогда лишенная ионов, компенсирующих ее заряд, гранула, под воздействием этого же поля, тоже стремится передвинуться в противоположную сторону. «Разрыв» мицеллы в электрическом поле на две части, перемещающиеся относительно друг друга, происходит на границе между адсорбционным и диффузным слоем, то есть на той границе, которая характеризуется электрокинетическим потенциалом. Чем больше этот потенциал, тем быстрее перемещаются заряженные коллоидные частицы к соответствующему электроду. Таким образом, ζ -потенциал определяется скоростью перемещения массы дисперсной фазы к электроду.

Выведем уравнение, связывающее ζ -потенциал со скоростью электрофореза. Мысленно перенесем диффузные противоионы так, чтобы они находились на некотором среднем расстоянии δ от поверхности. Расстояние δ зависит от общей ионной концентрации раствора и может

изменяться в значительном интервале. Таким образом, получим конденсатор, обкладками которого с одной стороны являются поверхность твердой фазы вместе с потенциалопределяющими и противоионами адсорбционного слоя ДЭС, а с другой – поверхность, образованная диффузными противоионами, мысленно перенесенными в один слой. Потенциал обкладок такого конденсатора, конечно, равен ζ -потенциалу. Если рассматривать небольшую площадь поверхности, то конденсатор можно рассматривать как плоскопараллельный. Как известно, потенциал обкладок такого конденсатора:

$$\xi = \frac{\delta\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon}, \quad (7.4)$$

где ε_0 , ε – соответственно, диэлектрическая проницаемость вакуума и диэлектрическая проницаемость вещества между обкладками конденсатора (в рассматриваемом случае – растворитель); σ – заряд обкладок, который равен произведению зарядов диффузионных противоионов на их количество, приходящихся на единицу поверхности.

Если к раствору приложена разность потенциалов E , а расстояние между электродами составляет l , то градиент потенциала внешнего поля:

$$H = \frac{E}{l}. \quad (7.5)$$

Электрическая сила, действующая на единицу межфазной поверхности, если эта поверхность находится в электрическом поле с градиентом потенциала H , и стремится сместить обе фазы одну относительно второй:

$$f_1 = \sigma H. \quad (7.6)$$

Эта сила придает ускорение частицам дисперсной фазы, но при росте скорости возникает сила сопротивления движению в вязкой среде f_2 . В результате выравнивания сил f_1 и f_2 скорость частиц становится постоянной.

Предположим, что поверхность перемещается относительно слоя диффузных противоионов со скоростью u , тогда градиент скорости в слое δ будет равен $\frac{u}{\delta}$. Согласно закону Ньютона, сила трения f_2 , приложенная к единице поверхности, пропорциональна этому градиенту:

$$f_2 = \eta \frac{u}{\delta}, \quad (7.7)$$

где η – коэффициент вязкости среды, в которой происходит движение.

Приравнивая f_1 и f_2 , получим:

$$\eta \frac{u}{\delta} = \sigma H. \quad (7.8)$$

Подставив в уравнение (7.8) значение σ из уравнения (7.4) и решив его относительно ξ , имеем (уравнение Гельмгольца-Смолуховского):

$$\xi = \frac{\eta u}{\varepsilon_0 \varepsilon H}. \quad (7.9)$$

Скорость электрофореза u определяется по экспериментальным данным:

$$u = \frac{s}{\tau}, \quad (7.10)$$

где s – смещение границы золя за время электрофореза τ .

После подстановки в уравнение (7.9) значения H из уравнения (7.5) и значения u из уравнения (7.10) получаем окончательное уравнение для вычисления электрокинетического потенциала:

$$\xi = \frac{\eta l s}{\varepsilon_0 \varepsilon E \tau}. \quad (7.11)$$

Обычно экспериментально найденные значения электрофоретической подвижности оказываются меньше, чем рассчитанные с помощью уравнения (7.11). Причина этого в том, что уравнение Гельмгольца–Смолуховского не учитывает двух явлений, сопровождающих электрофорез:

1) Электрофоретическое торможение – эффект, вызываемый действием внешнего поля на ДЭС: под действием поля противоионы диффузного слоя перемещаются в направлении, противоположном движению частиц, вовлекая за собой вследствие внутреннего трения окружающую дисперсионную среду. В результате частица перемещается в потоке жидкости, движущейся в противоположном направлении, что снижает электрофоретическую скорость. Поэтому уравнение Гельмгольца–Смолуховского может применяться лишь, когда толщина ДЭС намного меньше размера частицы, т.е. при условии: $(r/\lambda) \gg 1$ или $\kappa_r \gg 1$ (параметр κ_r называют безразмерным радиусом частицы). Численное значение κ_r зависит от соотношения размера частицы и толщины ДЭС.

2) эффект электрической релаксации появляется вследствие того, что при относительном движении фаз нарушается первоначальная симметрия диффузного ДЭС вокруг частицы: противоионы диффузной части ДЭС

отстают от движущейся частицы. Вследствие электропроводности и диффузии двойной слой стремится восстановить симметрию, но это требует времени (времени релаксации), так что в каждый момент времени внешняя часть двойного слоя остается позади движущейся частицы. Возникает диполь, электрическое поле которого направлено против внешнего поля. В результате эффективное значение движущей электрической силы, действующей на частицу, понижается, что снижает скорость электрофореза. Согласно Овербеку вклад эффекта релаксации зависит от величины ζ -потенциала, параметра k_r и заряда ионов, присутствующих в системе. При малых значениях ζ -потенциала (не более 25 мВ) и в присутствии лишь однозарядных ионов поправка на релаксацию мала (порядка 3 %), так что ею обычно пренебрегают.

Практическое использование этих электрокинетических явлений следующее:

- электроосмос – осушка различных объектов, быстрое обезвоживание капиллярно-пористых тел (удаление избытка воды из плотин, дамб и других гидротехнических сооружений при возведении их намывом грунта из водоемов, осушение заболоченных участков местности при прокладке транспортных магистралей; электроосмотического обезвоживания различных осадков путем наложения электрического поля на фильтр-прессы в химическом производстве; устранение прилипания сырого грунта, глины к рабочим частям металлических инструментов (металл присоединяют к катоду и при прохождении тока через ком грунта на его границе с ковшом возникает «водяная смазка», препятствующая налипанию)
- электрофорез – в авто- и электронной промышленности для нанесения покрытий равномерно на детали сложной формы. При этом первый электрод – это деталь, второй электрод – емкость с суспензией. Также используют электрофорез в медицине, например, для фракционирования белков (электрофореграмма). В медицине метод электрофореза используется для целевой доставки лекарственных веществ к определенным органам и тканям в организме больного.

7.3. Потенциал течения и седиментации

Потенциал течения – явление возникновения разности потенциалов между электродами при продавливании через пористую диафрагму жидкости под действием внешней силы (давления). Это явление обусловлено наличием ДЭС на поверхности раздела фаз. При продавливании жидкости через

пористую диафрагму происходит деформация ДЭС и ионы диффузного слоя смещаются в направлении потока жидкости. В результате движения зарядов вдоль поверхности возникает поверхностный ток и разность потенциалов на концах капилляров диафрагмы. Эта разность потенциалов, в свою очередь, приводит к появлению тока проводимости в обратном направлении. Потенциал течения не зависит от площади и толщины диафрагмы, от количества протекающей жидкости, а зависит от давления, поддерживающего течение по уравнению:

$$E_{\text{теч}} = \frac{p\varepsilon_0\varepsilon\xi}{\eta\wp_v\alpha}, \quad (7.12)$$

где $E_{\text{теч}}$ – потенциал течения, В; ξ – величина электрокинетического потенциала, В; η – вязкость среды, Па·с; ε и ε_0 – диэлектрические проницаемости среды (для воды 81) и вакуума, ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); \wp_v – удельная электрическая проводимость, (Ом·м)⁻¹; p – давление, приводящее жидкость в движение, Па.

При оседании дисперсных частиц в гравитационном поле двойные электрические слои, окружающие частицу, деформируются за счет трения о слой жидкости. В результате этого диффузные ионы отстают от движущихся частиц и по высоте оседания возникает разность потенциалов, называемая потенциалом седиментации.

Связь между потенциалом седиментации и электрокинетическим потенциалом можно установить из уравнения для потенциала течения (8.12), заменив в нем давление p силой тяжести F_g , вызывающей седиментацию частиц. Сила тяжести:

$$F_g = \varphi(\rho - \rho_0)g, \quad (7.13)$$

где φ – объемная доля дисперсной фазы, равная для сферических частиц радиуса r $4/3\pi r^3 n$, n – число частиц в единице объема, ρ и ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, g – ускорение свободного падения.

Тогда потенциал седиментации можно рассчитать по формуле:

$$E_{\text{сед}} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon\xi\varphi(\rho - \rho_0)g}{\eta\wp_v}. \quad (7.14)$$

Большие возможности практического применения имеют потенциалы течения. При протекании природных вод через грунты и горные породы возникают потенциалы течения, которые образуют «естественное поле»

земной коры. Исследование этого поля и его аномалий, которые могут быть связаны с залеганием проводящих рудных тел, широко используется в геофизике для разведки полезных ископаемых, для картографии подземных вод. Потенциалы течения, возникающие при течении крови через капилляры кровеносной системы, являются одним из источников биопотенциалов в организме. Установлено, что один из пиков электрокардиограммы обусловлен потенциалами течения крови в коронарной системе кровеносных сосудов.

Потенциалы течения могут представлять собой опасность в условиях транспортировки жидкого углеводородного топлива, в частности, при течении по трубопроводам. Вследствие очень малых значений электропроводности углеводородных жидкостей величина потенциала течения $E_{теч}$ может достигать значений в сотни и тысячи киловольт. Это влечет за собой угрозу искровых разрядов, вызывающих взрывы и пожары, что порой случается на нефтеналивных судах. Эффективное снижение величины $E_{теч}$ может быть достигнуто применением олеофильных ПАВ, растворимых в углеводородах и частично диссоциирующих в неполярных средах. Большую опасность представляют и потенциалы седиментации при работе с жидким топливом. Отмывка резервуаров и танкеров приводит к образованию эмульсий, а при их отстаивании, необходимом для разделения фаз, возникают высокие значения $E_{сед}$, что тоже может служить причиной искрового разряда. Грозовые разряды в атмосфере также связаны с возникновением $E_{сед}$ (благодаря оседанию заряженных капель воды в газовой дисперсионной среде аэрозоля, каковыми являются облака).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитать ζ -потенциал и построить график зависимости ζ от диаметра пор диафрагмы из частиц глины в растворе хлорида натрия без учета поверхностной проводимости и с учетом ее по следующим данным:

$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
2	1,2	1,65	30	1,8	0,27
6	1,4	1,07	75	1,9	0,12
15	1,6	0,67	100	2,0	0

$\rho_v = 2,5 \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $I = 1,2 \cdot 10^{-2}, \text{ А}$; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Решение:

По следующей формуле рассчитываем коэффициент эффективности диафрагмы при различном диаметре пор и заносим эти данные в таблицу (расчет приведен для первого значения диаметра из таблицы, остальные значения получают аналогично):

$$\alpha = \frac{\rho_v + \rho_s}{\rho_v} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} + 1,65 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 1,66.$$

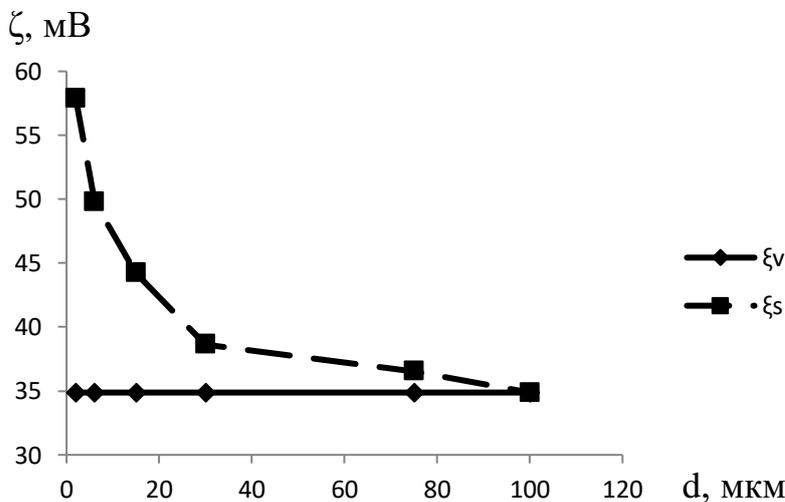
d · 10 ⁶ , м	α	ξ · 10 ³ , В		d · 10 ⁶ , м	α	ξ, В · 10 ³ , В	
		без учета ρ _s	с учетом ρ _s			без учета ρ _s	с учетом ρ _s
2	1,660	34,87	57,89	30	1,108	52,31	38,64
6	1,428	40,69	49,80	75	1,048	55,22	36,55
15	1,268	46,50	44,22	100	1	58,12	34,87

Затем по формулам рассчитываем ζ-потенциал без учета и с учетом поверхностной проводимости (расчет приведен для первого значения диаметра из таблицы, остальные значения получают аналогично):

$$\xi_v = \frac{v \cdot \rho_v \cdot \eta}{\epsilon \epsilon_0 l} = \frac{1,2 \cdot 10^{-8} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}} = 34,87 \cdot 10^{-3} \text{ В};$$

$$\xi_s = \xi_v \cdot \alpha = 34,87 \cdot 10^{-3} \cdot 1,66 = 57,89 \cdot 10^{-3} \text{ В}.$$

Строим графики зависимости ζ от диаметра пор без учета поверхностной проводимости и с ее учетом.



Пример 2. Рассчитать потенциал седиментации частиц карбоната бария в водном растворе хлорида натрия, если известно, что $\varphi=0,2$; $\xi = 40 \cdot 10^{-3}$ В; $\wp_v=1 \cdot 10^{-3}$, Ом⁻¹·м⁻¹; $\rho-\rho_0=2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, А; $\varepsilon=81$; $\eta=1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение:

Потенциал седиментации находится по формуле (8.14):

$$E_{\text{сед}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \xi \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta \wp_v} = \frac{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 \cdot 2,1 \cdot 10^3 \cdot 9,8}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ В.}$$

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

Решение:

Из выражения для расчета величины потенциала течения (7.12) выразим и рассчитаем давление, приводящее жидкость в движение:

$$p = \frac{E_{\text{теч}} \eta \wp_v}{\varepsilon_0 \varepsilon \xi} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 30 \cdot 10^{-3}} = 2,42 \cdot 10^3 \text{ Па.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

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

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

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

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

$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
3	1,2	3,1	70	3,4	1,08
35	2,4	2,08	150	3,7	1,01

$$\rho_v = 1,6 \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}; I = 3,2 \cdot 10^{-2}, \text{ А}; \varepsilon = 81; \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

3. Рассчитать ζ -потенциал корундовой диафрагмы в растворе хлорида натрия и построить график его зависимости от диаметра пор диафрагмы по следующим данным:

$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
7	2,8	1,48	25	3,9	0,52
10	3,2	1,30	50	4,0	0,12
15	3,6	1,15			

$$\rho_v = 1,6 \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}; I = 2 \cdot 10^{-2}, \text{ А}; \varepsilon = 81; \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

4. Рассчитать ζ -потенциал керамической диафрагмы в растворе хлорида натрия и построить график его зависимости от диаметра пор диафрагмы по следующим данным:

$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
5	13	2,93	70	31	1,23
10	15	2,50	100	35	1,08
30	22	1,71	130	36	1,06
50	28	1,34			

$$\rho_v = 1,5 \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}; I = 2 \cdot 10^{-2}, \text{ А}; \varepsilon = 81; \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

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

$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$d \cdot 10^6, \text{ м}$	$v \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	$\rho_s \cdot 10^2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
7	2,8	1,48	25	3,9	0,52
10	3,2	1,30	50	4,0	0,12
15	3,6	1,15			

$$\rho_v = 1,6 \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}; I = 2 \cdot 10^{-2}, \text{ А}; \varepsilon = 81; \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

6. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе мембрана из полистирола – водный раствор KCl . В процессе электроосмоса объемная скорость $v=15 \cdot 10^{-10}$ м³/с, сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электрическая проводимость среды $\wp_v = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹, диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon=81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. *Ответ: 26,9 мВ.*
7. Вычислите величину потенциала течения, если через пленку коллодия продавливается водный раствор KCl под давлением $2 \cdot 10^4$ Па, электрокинетический потенциал $\zeta = 0,06$ В, удельная электрическая проводимость среды $\wp_v = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. *Ответ: 66 мВ.*
8. Вычислите скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури, если электрокинетический потенциал $\zeta = 0,045$ В, напряженность электрического поля $H = 800$ В/м. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. *Ответ: $2,58 \cdot 10^{-5}$ м/с.*
9. Вычислите объемную скорость электроосмоса v , наблюдаемого в системе: водный раствор KCl – мембрана из полистирола, окрашенная жировым коричневым красителем. Электрокинетический потенциал $\zeta = 0,06$ В, сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электрическая проводимость среды $\wp_v = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹, диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. *Ответ: $3,35$ мм³/с.*
10. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе коллодиевая мембрана – водный раствор хлорида калия, если при продавливании этого раствора через мембрану под давлением $2,66 \cdot 10^4$ Па, потенциал течения оказался равным $0,088$ В, удельная электрическая проводимость среды $\wp_v = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. *Ответ: 60 мВ.*

ТЕСТ

- К прямым электрокинетическим явлениям относят:
 - электрофорез;
 - электродиализ;
 - эффект Квинке;
 - эффект Дорна.
- К обратным электрокинетическим явлениям относят:
 - электрофорез;
 - электроосмос;
 - потенциал течения;

- (d) электродиализ.
3. Какой из факторов не влияет на величину ζ -потенциала, определяемого по данным электроосмоса?
- (a) диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;
 - (b) плотность дисперсионной среды;
 - (c) напряжение;
 - (d) вязкость.
4. В каком случае увеличением удельной электрической проводимости можно пренебречь при определении ζ -потенциала методом электроосмоса?
- (a) диаметр капилляров намного меньше протяженности ДЭС;
 - (b) диаметр капилляров намного больше протяженности ДЭС;
 - (c) диаметр капилляров соизмерим с протяженностью ДЭС;
 - (d) для капилляров любого размера.
5. Фракционирование белков в медицине осуществляют методом:
- (a) электрофореза;
 - (b) хроматографии;
 - (c) седиментации;
 - (d) электроосмоса.
6. Частицы $Al(OH)_3$, образовавшиеся при частичном гидролизе $AlCl_3$, движутся при электрофорезе к:
- (a) аноду;
 - (b) катоду;
 - (c) остаются неподвижными;
 - (d) движутся к обоим электродам.
7. Медная и цинковая пластинки соединены платиновой проволокой и погружены в золь. Через несколько минут вблизи медной пластинки возникла светлая полоска, что свидетельствует о протекании:
- (a) электрофореза отрицательно заряженных частиц;
 - (b) электрофореза положительно заряженных частиц;
 - (c) электроосмоса отрицательно заряженных частиц;
 - (d) электроосмоса положительно заряженных частиц.
8. Электрофорез золя протекает в воде и глицерине. В каком случае величина ζ -потенциала больше при прочих равных условиях?
- (a) в воде;
 - (b) в глицерине;
 - (c) одинакова.

9. С чем связано увеличение удельной поверхностной проводимости жидкости в капиллярах диафрагмы по сравнению с жидкостью в объеме раствора:
- (a) повышение концентрации ионов вблизи поверхности вследствие наличия ДЭС;
 - (b) понижение концентрации ионов вблизи поверхности вследствие наличия ДЭС;
 - (c) повышение избыточного давления вследствие капиллярных явлений;
 - (d) понижение избыточного давления вследствие капиллярных явлений.
10. Какие явления при электрофорезе не учитываются в уравнении Гельмгольца-Смолуховского?
- (a) электрофоретическое торможение;
 - (b) электрофоретическая релаксация;
 - (c) сила трения;
 - (d) электрическая сила.
11. Фармакопейным методом определения степени чистоты антибиотиков, витаминов и др., является изучение движения частичек дисперсной фазы в неподвижной дисперсионной среде под действием разности потенциалов. Это явление:
- (a) хроматография;
 - (b) электрофорез;
 - (c) электроосмос;
 - (d) потенциометрия.
12. Какой потенциал определяет устойчивость коллоидных систем?
- (a) потенциал течения;
 - (b) потенциал седиментации;
 - (c) ζ -потенциал;
 - (d) диффузионный потенциал.
13. Как величина ζ -потенциала влияет на устойчивость золей?
- (a) чем $\uparrow\zeta$, тем выше устойчивость золя;
 - (b) чем $\downarrow\zeta$, тем выше устойчивость золя.
14. В изоэлектрическом состоянии ζ -потенциал коллоидной мицеллы:
- (a) равен нулю;
 - (b) максимален;
 - (c) минимален;
 - (d) выходит на плато.

15. Где в мицелле возникает ζ -потенциал?
- (a) на границе между адсорбционным и диффузионным слоями;
 - (b) на границе ядра и потенциалопределяющих ионов;
 - (c) на границе между потенциалопределяющими ионами и противоионами;
 - (d) на границе между противоионами и объемной фазой.

8. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

8.1. Классификация дисперсных систем

Гетерогенные дисперсные системы (ГДС) классифицируют по различным признакам:

- 1) по агрегатному состоянию;
- 2) по кинетическим свойствам дисперсной фазы и степени дисперсности;
- 3) по топографическому признаку (учитывается различие в форме частиц);
- 4) по степени структурированности;
- 5) по энергии взаимодействия фаз.

Рассмотрим эти классификации. По агрегатному состоянию и дисперсная фаза, и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях (твердое, жидкое, газообразное). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния можно получить девять различных типов систем (табл. 8.1).

По кинетическим свойствам дисперсной фазы различают свободнодисперсные и связанодисперсные системы. Свободнодисперсная система – такая система, в которой частицы дисперсной фазы не связаны, это системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы (коллоидные растворы, суспензии, эмульсии).

В свою очередь свободнодисперсные системы по степени дисперсности (по наименьшему размеру частиц дисперсной фазы) разделяют на три группы: грубодисперсные, микрогетерогенные, ультрамикрогетерогенные. В качестве границы между ними выбирают размер частиц 1 микрон. Так, при размерах частиц дисперсной фазы

- $a \geq 10^{-5}$ м (10 мкм) ($\lg D < 5$) – системы грубодисперсные (пыль, пески, цемент) (т/г);
- $a = (10^{-5} \div 10^{-7})$ м ($\lg D = 5 \div 7$) – системы микрогетерогенные (суспензии (т/ж), эмульсии (ж₁/ж₂), пены (г/ж), порошки (т/г));

- $a=(10^{-7} \div 10^{-9})$ м ($\lg D = 7 \div 9$) – системы ультрамикроретерогенные. Третья группа систем имеет еще два названия: истинно коллоидные растворы и золи (аэрозоли (г,т/г), гидрозолы (т/ж), твердые золи (т₁/т₂)).

Таблица 8.1. Классификация ГДС по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Усл. обозн.	Тип системы	Примеры
газ	газ	г ₁ /г ₂	Коллоидных систем не образуется	-
	жидкость	ж/г	Аэрозоли	Облака, туманы
	твердое	т/г	Аэрозоли	Дым, пыль, порошки
жидкость	газ	г/ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена, пена для тушения пожаров
	жидкость	ж ₁ /ж ₂	Эмульсии	Молоко, сырая нефть, крема, смазки, майонез, соусы
	твердое	т/ж	Суспензии, золи	Пасты, ил, какао
твердое	газ	г/т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, древесный уголь, пенопласт, пенобетон, силикагель
	жидкость	ж/т	Пористые и капиллярные системы	Адсорбенты влаги, грунты
	твердое	т ₁ /т ₂	Твердые коллоидные системы	Сплавы металлов, бетоны, рубиновые стекла, композитные материалы, природные минералы

Связанодисперсные системы – это структурированные системы, имеющие пространственную сетку, каркас и свойства полутвердых тел (гели, пористые тела, аморфные осадки). Такие системы классифицируют по размерам пор. Так, системы с размерами пор:

- $a < 2$ нм – микропористые;
- a от 2 до 200 нм – переходнопористые;
- $a > 200$ нм – макропористые.

Кроме того, по размерам частиц дисперсной фазы системы разделяют на монодисперсные и полидисперсные. В монодисперсных системах частицы дисперсной фазы имеют одинаковый размер, а в полидисперсных – размеры частиц различны.

По топографическому признаку (учитывается различие в форме частиц) ГДС делятся на:

- корпускулярные (частицы малы во всех измерениях)
- фибриллярные (волокнистые – частицы малы в двух измерениях)
- ламинарные (пленочные – малой является только толщина)

Частицы дисперсной фазы гетерогенной дисперсной системы могут иметь различную геометрическую форму: сферическую, кубическую, пластинчатую, палочковидную и т.п. Геометрическая форма частиц зависит от способа получения системы, концентрации дисперсной фазы и может изменяться со временем.

По степени структурированности все системы можно поделить на бесструктурные и структурированные. Бесструктурные системы – это дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку. К таким системам относятся золи, разбавленные суспензии и эмульсии. Структурированные системы – это дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил и совершают лишь колебательные движения. В результате межмолекулярных взаимодействий образуется сплошная пространственная сетка-матрица или своеобразный каркас. К таким системам относятся гели.

ГДС также подразделяются по энергии взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой (для жидкой среды). Системы с интенсивным взаимодействием фазы и среды с образованием, например, в жидкостях на поверхности дисперсной фазы сольватных слоев называются лиофильными (гидрофильными). При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды системы называются лиофобными (гидрофобными).

Отдельно, вне классификации, стоят растворы высокомолекулярных соединений. Имея большие размеры молекул, они являются объектами изучения коллоидной химии. Занимая положение между истинными растворами и коллоидными, они не являются гетерогенными системами (нет

одного признака). В то же время изучение свойств высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес в биологии и медицине, так как к ним относят растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.

8.2. Методы получения коллоидных систем

Поскольку коллоиды это не особый класс веществ, а состояние, присущее практически всем веществам, рассмотрим методы, обеспечивающие достижение этого состояния. Получение коллоидных систем возможно двумя основными путями: дроблением макроскопического тела до частиц, имеющих коллоидные размеры, или конденсацией отдельных молекул труднорастворимых веществ с образованием частиц коллоидных размеров. Первые методы получили название диспергационные, вторые – конденсационные.

I. Диспергационные методы (вещества тонко измельчаются – диспергируются – в состав дисперсионной среды).

При рассмотрении диспергационных методов различают самопроизвольное диспергирование и диспергирование с расходом энергии (механической, электрической, акустической). При самопроизвольном диспергировании получают термодинамически устойчивые, обратимые коллоидные системы, являющиеся лиофильными. Принято считать, что в этом случае избыточная поверхностная энергия образующихся частиц дисперсной фазы компенсируется тепловой энергией. Это возможно в системах, в которых наблюдается сильное адгезионное взаимодействие дисперсная фаза–дисперсионная среда, которая способствует снижению поверхностного натяжения на границе фаза–среда до $0,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Это, как правило, системы, в состав которых входят дифильные коллоидные ПАВ, некоторые дисперсии минералов, находящихся в воде, а также сюда часто относят растворы ВМС.

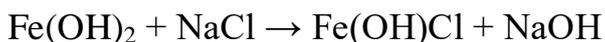
При получении дисперсных систем с расходом энергии образуются термодинамически неустойчивые, лиофобные системы. По видам затраченной энергии различают:

1. Механическое дробление с использованием возможных приспособлений и оборудования, а именно: шаровых, коллоидных мельниц; инжекторов, высокооборотных смесителей и т. п. (все природные коллоидные системы). При этом шаровые мельницы дают измельчение от 2-3 до 50-70 мкм; в коллоидных мельницах – за счет высоких скоростей вращения ротора в пространстве между ротором и корпусом за счет трения достигается измельчение вещества до $a < 1$ мкм.

2. Ультразвуковое дробление – за счет захлопывания возникающих в жидкости полостей, возникают ударные микроволны (кавитация). Частота колебания до 800 тыс./с.

3. Электрическое дробление в вольтовой дуге или высокочастотном разряде. Этот способ одновременно можно рассматривать и как конденсационный, поскольку этот способ используется в случае получения золь металлов путем распылением материала металлических электродов с последующей конденсацией атомов металлов и образованием частиц коллоидных размеров.

4. Химическое дробление – пептизация:



Этот метод хотя и относят к диспергационным, но затраты энергии на получение коллоидных растворов в этом случае гораздо меньше, поскольку заранее скоагулированные частицы дисперсной фазы разделены прослойками молекул дисперсионной среды.

II. Конденсационные (коллоидное состояние возникает в результате объединения молекул или ионов вещества) методы делятся на физические и химические.

1. Физические:

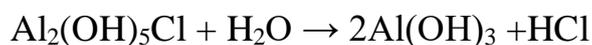
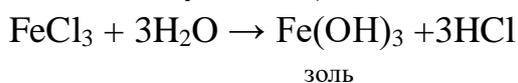
- a) конденсация пара в газовой среде (туман);
- b) конденсация пара в жидкости (ртуть в холодной воде), золи металлов в электрической дуге;
- c) конденсация частиц при замене растворителя (канифоль – замена спирта на воду; замена растворителя в водном растворе хлорида натрия на бензол);
- d) совместная конденсация веществ нерастворимых друг в друге (золи металлов Al, Na, K в органических растворителях) – испарение и совместная конденсация в вакууме.

2. Химические (называются по типу химической реакции):

a. Восстановление (золи Ag, Pt, Hg, Bi, Cu):

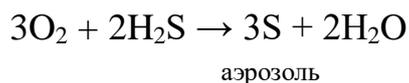


б. Гидролиз (очистка воды коагуляцией):

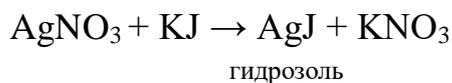


золь

в. Окисление-восстановление:



г. Реакция обмена:



Для повышения степени дисперсности системы:

- 1) смешивают очень разбавленные растворы $C < 10^{-4}$ моль/л;
- 2) добавляют специальные вещества (стабилизаторы), уменьшающие слипание, создавая защитную прослойку (мыла, желатины).

8.3. Правило фаз Гиббса для дисперсных систем

В физической химии правило фаз Гиббса имеет вид:

$$r = K - \Phi + 2, \quad (8.1)$$

где K – число компонентов, Φ – число фаз в системе; под «2» понимают интенсивные термодинамические переменные P , T . r – это число независимых переменных, которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались неизменными. Наименьшее число переменных описывает состояние системы. Для газа $r = 2$.

Рассмотрим пример. Возьмем гетерогенную систему, содержащую ПАВ: (вода – бензол – ПАВ) и поместим ее в высокий цилиндр. ПАВ концентрируется на межфазной поверхности. Так как поверхность раздела фаз мала, то и количество адсорбирующегося на ней ПАВ мало. Если смесь перелить в плоскую кювету, межфазная поверхность возрастает. Количество ПАВ на поверхности возрастает, а его концентрация в объеме уменьшится. При этом остается постоянным объем и масса системы, P , T , число компонентов и фаз. Равновесие в системе изменится только за счет изменения дисперсности (удельной поверхности). Если систему поместить в цилиндр, то она снова придет в первоначальное состояние. Если пренебречь наличием межфазной границы, то по правилу фаз Гиббса для объемных систем $r = 3 - 2 = 1$, $P, T - \text{const}$. Т.к. $r = 1$, значит, произвольно может меняться только концентрация ПАВ. При постоянной концентрации ПАВ $r = 0$. Но из рассмотренного примера видно, что увеличение межфазной поверхности ведет к перераспределению ПАВ в системе, а это значит, что система обладает дополнительной степенью свободы, следовательно, дисперсность – интенсивный фактор системы, т.е. поверхность выступает в роли как бы

компонента системы. Для дисперсных систем правило фаз Гиббса можно записать:

$$r = K - \Phi + 3. \quad (8.2)$$

8.4. Молекулярно-кинетические свойства свобододисперсных систем

В 1827 г. английский ботаник Роберт Броун, исследуя споры папоротника в воде, обратил внимание на их хаотичные движения, которые зависели от размера спор и температуры. В конце XIX века Гуи и Экспер своими исследованиями связали эти движения с тепловым движением молекул; было доказано, что это явление имеет молекулярно-кинетическую природу. Фактически, это открытие доказывало существование атомов и молекул.

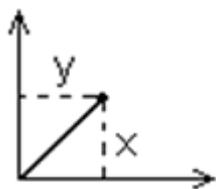
Экспер попытался количественно описать эти движения, используя уравнения кинетической энергии частиц:

$$E = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (8.3)$$

где k – константа Больцмана.

Однако вычисления давали значения перемещений в 1000 раз больше, (4000 мкм/с вместо 4 мкм/с), чем экспериментальные. Это можно было объяснить, используя только законы статистической физики. За одну секунду частицы дисперсной фазы испытывают до 10^{20} толчков и перемещение частиц является источником их результирующего воздействия.

Теоретически обосновали броуновское движение независимо друг от друга Эйнштейн (1905) и Смолуховский (1906). Оба они ввели представление о среднем сдвиге частицы в двух координатах « x » и « y » как проекции их движения на плоскости.



Учитывая равновероятность отклонения от осей « x » и « y » (угол 45°) имеем:

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \overline{y^2} = \overline{\Delta^2}, & \overline{x^2} + \overline{y^2} &= \overline{l^2} \\ \text{или } \overline{l^2} &= 2\overline{\Delta^2}; & \overline{\Delta^2} &= 1/2\overline{l^2}. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Они установили также количественную связь между среднеквадратическим средним сдвигом (сдвигом) и коэффициентом диффузии D .

При наличии двух областей с концентрацией частиц $C_1 < C_2$ хаотичность броуновского движения приводит к равной вероятности перехода частиц из первой области во вторую, то есть половина частиц переместится вправо, половина влево:

$$Q_1 = 1/2c_1\bar{\Delta}S; \quad Q_2 = -1/2c_2\bar{\Delta}S. \quad (8.5)$$

В общем результате:

$$Q_{\Sigma} = Q_1 + Q_2 = 1/2c_1\bar{\Delta}S - 1/2c_2\bar{\Delta}S = 1/2\bar{\Delta}S(c_1 - c_2). \quad (8.6)$$

Градиент концентрации ($C_2 - C_1$) может быть выражен:

$$(C_2 - C_1) = -\bar{\Delta}dc/dx. \quad (8.7)$$

Подставив (9.7) в (9.6), имеем:

$$Q_{\Sigma} = -1/2\bar{\Delta}Sdc/dx. \quad (8.8)$$

Из первого закона Фика:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} S\tau. \quad (8.9)$$

Приравняем (9.8) и (9.9) и получим:

$$\bar{\Delta}x^2 = 2D\tau. \quad (8.10)$$

Уравнение Эйнштейна для диффузии:

$$D = kT/B = RT/N_A B, \quad (8.11)$$

где B – коэффициент трения, $B = 6\pi\eta r$ из закона Стокса.

В итоге получим закон Эйнштейна-Смолуховского:

$$\bar{\Delta}x^2 = \frac{2RT\tau}{N_A B} = \frac{RT\tau}{3N_A\pi\eta r} = \frac{kT\tau}{3\pi\eta r}. \quad (8.12)$$

Частицы сдвигаются тем сильнее, чем выше температура, время и меньше вязкость и радиус частиц.

Экспериментально это уравнение было доказано Сведбергом (1909), Перреном (1910), Бойлем (1909), Милликеном (1910). Сведберг измерил сдвиг частиц коллоидного серебра от времени и вязкости, что совпало с уравнением. Перрен впервые экспериментально на системе гуммигут-вода определил число Авогадро. Бойль на табачном дыме, используя закон Эйнштейна-Смоуловского, определил заряд частиц аэрозоля. Милликен использовал систему масляного тумана и экспериментально определил заряд электрона очень точно.

Выводы: доказательство справедливости закона Эйнштейна-Смоуловского для коллоидных систем привело к фундаментальным выводам о применимости к истинным коллоидным системам законов молекулярно-кинетической теории и законов связанных с энтропией. То есть коллоидные системы имеют свойства гетерогенно-дисперсных систем и истинных растворов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Среднее смещение частиц гуммигута в воде за 30 с составляет 0,41 мкм. Радиус частиц суспензии 212 мкм, температура опыта 17°C, вязкость среды $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Определите коэффициент диффузии и значение числа Авогадро.

Решение:

Из формулы для расчета проекции среднего сдвига определим коэффициент диффузии:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau}; D = \frac{\overline{\Delta x}^2}{2\tau} = \frac{(5,32 \cdot 10^{-6})^2}{2 \cdot 30} = 4,72 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$$

По формуле Эйнштейна для коэффициента диффузии определим число Авогадро:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A},$$

$$N_A = \frac{RT}{6D\pi\eta r} = \frac{8,314 \cdot (273+17)}{6 \cdot 4,72 \cdot 10^{-13} \cdot 3,14 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,41 \cdot 10^{-6}} = 6,01 \cdot 10^{23} \text{ частиц/моль}.$$

Пример 2. Вычислите проекцию среднего смещения частиц эмульсии масла с радиусом $2,5 \cdot 10^{-6}$ м за 10 с. Вязкость среды равна 1 мПа·с, температура – 20°C. Чему равен коэффициент диффузии частиц эмульсии (в м²/с и м²/сутки)?

Решение:

По формуле Эйнштейна рассчитываем коэффициента диффузии:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} = \frac{8,314 \cdot (273+20)}{6 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 8,59 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с} \text{ и } 7,42 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{сут.}$$

Вычислим проекцию среднего смещения частиц эмульсии:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 8,59 \cdot 10^{-14} \cdot 10} = 1,31 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Размер частиц дисперсной фазы суспензии крахмала в воде равен 10^{-2} см, а размер частиц дисперсионной среды (молекул воды) 10^{-8} см. Во сколько раз частицы дисперсной фазы больше частиц дисперсионной среды? *Ответ: 10^6 раз.*
2. Где выше степень дисперсности – в коллоидах или грубодисперсных системах? *Ответ подтвердите расчетом.*
3. Диаметр капли воды в тумане равен $5 \cdot 10^{-5}$ см, а в дождевых облаках 10^{-3} см. Какова степень дисперсности капелек воды в тумане и дождевых облаках? *Ответ: 2 мкм^{-1} и 10 мкм^{-1} .*
4. Определите степень дисперсности жира в соусах ручного и машинного изготовления, если размер шариков при ручном взбивании равен $2 \cdot 10^{-3}$ см, а при машинном – $4 \cdot 10^{-4}$ см. *Ответ: 5 мкм^{-1} и 25 мкм^{-1} .*
5. Вычислите количество шариков жира в 100 г соуса, содержащего 70% растительного масла, зная, что масса каждого шарика равна $31 \cdot 10^{-12}$ г. *Ответ: $2,26 \cdot 10^6$.*
6. Вычислите удельную и общую поверхность жира в 100 г майонеза ручного изготовления, содержащего 67% растительного масла. Диаметр шариков жира $2 \cdot 10^{-3}$ см, а плотность масла $0,92 \text{ г/см}^3$. *Ответ: 30 мкм^{-1} и $21,85 \text{ м}$.*
7. Вычислите удельную и общую поверхность жира в 100 г майонеза промышленного изготовления, содержащего 67% растительного масла. Диаметр шариков жира $4,5 \cdot 10^{-4}$ см, а плотность масла $0,92 \text{ г/см}^3$. *Ответ: $1,3 \text{ мкм}^{-1}$ и $97,11 \text{ м}$.*
8. Вычислите количество шариков жира в 500 г коровьего молока с жирностью 3,2% и найдите их общую и удельную поверхность, если диаметр отдельного шарика равен $2 \cdot 10^{-4}$ см. Плотность жира равна $0,95 \text{ г/см}^3$. *Ответ: $4,02 \cdot 10^{12}$, 3 мкм^{-1} и $50,52 \text{ м}$.*

9. Размер частиц рисового крахмала 10^{-5} см, а картофельного – около $2 \cdot 10^{-5}$ см. У какого крахмала выше удельная поверхность?
10. При изготовлении водоземulsionных красок диаметр частиц пигмента при машинном перемешивании составляет $4 \cdot 10^{-6}$ м, а при ручном взбалтывании $2 \cdot 10^{-5}$ м. Найдите, во сколько раз удельная площадь поверхности частиц пигмента при машинном перемешивании больше, чем при ручном взбалтывании. Плотность пигмента равна $1,8 \cdot 10^3$ кг/м³.
Ответ: 5 раз.
11. Определите коэффициент диффузии частиц высокодисперсной фракции суспензии глины в воде с дисперсностью частиц 2 мкм⁻¹. Вязкость среды $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с, температура опыта 40°C.
Ответ: $1,76 \cdot 10^{-15}$ м²/с.
12. Определите проекцию среднего сдвига для частиц гидрозоль за время 10 с, если радиус частиц 0,05 мкм, температура опыта 303 К, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. *Ответ: $9,43 \cdot 10^{-4}$ м.*
13. Ниже приведены результаты измерения среднеквадратичного сдвига частиц суспензии гуммигута в воде, полученные Перреном:

τ , с	30	60	90	120
$\overline{\Delta x}$, мкм	7,09	10,65	11,31	12,00

- На основании этих результатов вычислите среднее значение числа Авогадро. Радиус частиц суспензии 0,212 мкм, температура опыта 290 К, вязкость среды $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. *Ответ: $7,31 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.*
14. Определите, во сколько раз изменится коэффициент диффузии при нагревании водного раствора конго-рубина с радиусом частиц 0,0017 мкм, если начальные и конечные температура и вязкость среды были следующими: $T_0=323$ К, $\eta_0 = 0,85$ мПа·с и $T=373$ К, $\eta = 0,37$ мПа·с. *Ответ: 2,65 раз.*
15. Коэффициент диффузии коллоидного золота составляет $2,7 \cdot 10^{-6}$ м²/сутки при 285 К и вязкости равной 1,21 мПа·с. Вычислите радиус коллоидных частиц золота. *Ответ: 5,53 нм.*
16. Определите отношение коэффициентов диффузии частиц кофе радиусом $1 \cdot 10^{-6}$ м, при приготовлении черного кофе (для воды $\eta=0,355$ мПа·с) и кофе с молоком (для смеси $\eta=0,423$ мПа·с) при температуре 80°C. *Ответ: 1,2 раз.*
17. Среднее смещение коллоидных частиц платины в ацетоне при температуре 20°C за 15 с составило 6 мкм. Вязкость ацетона при данной температуре $3,2 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Вычислите радиус частиц золя платины и их коэффициент диффузии. *Ответ: 3,36 мкм.*

18. Проекция среднего смещения коллоидных частиц золота при 18°C за 4 с равна $1,8 \cdot 10^{-6}$ м, вязкость среды 1 мПа·с. Вычислите радиус частиц золя золота и их коэффициент диффузии в данных условиях.
Ответ: 0,95 мкм.
19. Вычислите проекцию среднего смещения частиц гидрозоль золота с радиусом 22 нм за 1 с. Вязкость среды 1 мПа·с, температура 293 К. Чему равен коэффициент диффузии частиц гидрозоля (в $\text{м}^2/\text{с}$ и $\text{м}^2/\text{сут.}$)?
Ответ: 4,42 мкм, $9,76 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и $8,43 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сут.}$
20. Вычислите радиус коллоидных частиц золя гидроксида железа и их коэффициент диффузии, если среднее смещение частиц при 20°C за 5 с равно 14 мкм. Вязкость воды при заданной температуре 1 мПа·с.
Ответ: 1,1 нм и $1,96 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

ТЕСТ

1. Как классифицировать табачный дым, если рассматривать его как ГДС?
(а) эмульсия;
(б) суспензия;
(в) аэрозоль;
(г) порошок.
2. Суспензии часто используются в медицинской практике. Какие пары веществ образуют суспензии?
(а) вода-масло;
(б) этанол-вода;
(в) вода-активированный уголь;
(г) вода-аморфный SiO_2 .
3. Как условно обозначить застывшую монтажную пену для установки пластиковых окон с точки зрения классификации ГДС?
(а) т/ж;
(б) ж/г;
(в) г/т;
(г) г/ж.
4. К связанодисперсным системам относится:
(а) аэрозоль лекарственного средства;
(б) мыльная пена;
(в) таблетка активированного угля;
(г) эмульсия крема для лица.

5. Пыль можно отнести к:
- (a) грубодисперсным ГДС;
 - (b) микрогетерогенным ГДС;
 - (c) ультрамикрогетерогенным ГДС;
 - (d) золям.
6. Какую из перечисленных систем можно отнести к эмульсиям?
- (a) порошок цветочной пыльцы;
 - (b) раствор поваренной соли;
 - (c) сливки;
 - (d) облака.
7. К диспергационным методам получения коллоидных систем относятся:
- (a) замена растворителя;
 - (b) действие ультразвуком;
 - (c) конденсация паров;
 - (d) реакции обмена.
8. К методам физической конденсации при получении коллоидных систем относятся:
- (a) механическое дробление;
 - (b) охлаждение паров веществ;
 - (c) окислительно-восстановительные реакции;
 - (d) пептизация.
9. Правило фаз Гиббса для дисперсных систем имеет вид: $r = K - \Phi + 3$. Какие независимые переменные системы учитывается цифрой «3»?
- (a) давление, температура, поверхностное натяжение;
 - (b) давление, температура, дисперсность;
 - (c) давление, температура, концентрация дисперсной фазы;
 - (d) давление, температура, концентрация дисперсионной среды.
10. Для получения коллоидных частиц конденсационным методом можно использовать следующие реакции:
- (a) $K_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow \dots$;
 - (b) $K_2SO_4 + NaNO_3 \rightarrow \dots$;
 - (c) $KCl + AgNO_3 \rightarrow \dots$;
 - (d) $KCl + Al(NO_3)_3 \rightarrow \dots$
11. Броуновское движение коллоидных частиц является результатом:
- (a) действия стабилизаторов;
 - (b) соударений молекул дисперсионной среды с частицами дисперсной фазы;

- (c) соударений частиц дисперсной фазы;
(d) теплового движения частиц дисперсной фазы.
12. От какого из перечисленных ниже факторов не зависит интенсивность броуновского движения?
(a) размера частиц;
(b) природы частиц;
(c) температуры золя;
(d) вязкости среды.
13. Количественную оценку броуновского движения частицы в золе можно дать с помощью:
(a) уравнения Эйнштейна-Смолуховского;
(b) закона Фика;
(c) закона Вант-Гоффа;
(d) закона разбавления Оствальда.
14. Величина среднеквадратичного сдвига частицы не зависит от:
(a) вязкости дисперсионной среды;
(b) плотности дисперсионной среды;
(c) температуры;
(d) времени наблюдения.
15. Коэффициент диффузии уменьшится в 2 раза, если радиус частицы дисперсной фазы:
(a) уменьшается в 2 раза;
(b) увеличивается в 2 раза;
(c) уменьшается в $\sqrt{2}$ раза;
(d) увеличивается в $\sqrt{2}$ раза.
16. Броуновское движение частиц дисперсной фазы в ГДС характерно для:
(a) истинных растворов;
(b) грубо-дисперсных систем;
(c) коллоидно-дисперсных систем;
(d) растворов биополимеров.
17. При повышении температуры:
(a) интенсивность броуновского движения повышается;
(b) кинетическая энергия коллоидных частиц возрастает;
(c) агрегативная устойчивость золя увеличивается;
(d) силы расклинивающего давления между диффузными слоями столкнувшихся коллоидных частиц увеличиваются.
18. Водные коллоидные растворы нельзя получить для веществ:

- (a) сера;
 - (b) гидроксид железа;
 - (c) канифоль;
 - (d) поваренная соль.
19. Диаметр пор синтетических цеолитов, применяемых в качестве молекулярных сит при разделении веществ, составляет 0,8-0,9 нм. К какому классу связанодисперсных систем отнести эти цеолиты?
- (a) микропористые;
 - (b) мезопористые;
 - (c) макропористые;
 - (d) переходнопористые.
20. Каким образом следует условно обозначить силикагель, используемый в качестве поглотителя влаги при упаковке обуви, с точки зрения агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы?
- (a) т/г;
 - (b) г/т;
 - (c) г/ж;
 - (d) ж/т.

9. ОБРАЗОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ

9.1. Термодинамика образования новой фазы

Процесс конденсации или образование новой фазы может быть на уже имеющейся поверхности или в результате роста кристаллов, которые самопроизвольно возникли при флуктуациях плотности и концентрации вещества в системе. В первом случае он называется гетерогенным, а во втором гомогенным.

Рассмотрим второй случай. Конденсация вещества происходит на поверхности ядер конденсации. Размеры их очень малы и в связи с этим они обладают большой поверхностной энергией. Реакционная способность микрокристаллов больше чем у макрофазы. Имея большую кривизну (малый радиус) микрокристаллы из-за большой упругости пара над поверхностью могут легко испариться. Чтобы возникающие центры или ядра конденсации не исчезали, и в системе продолжалась конденсация, необходима дополнительная энергия. Для этого нужно создать пересыщение, перегрев или переохлаждение системы (система должна находиться в метастабильном состоянии). Под степенью пересыщения γ понимают соотношение:

$$\gamma = P/P_s \quad ; \quad \gamma = C/C_s, \quad (9.1)$$

где P , C – равновесное давление и концентрация; P_s – давление насыщенного пара над насыщенным раствором концентрации C_s .

При гомогенной конденсации γ может быть очень большим. Вода в облаках может находиться в жидком состоянии даже при $-(20 \div 40)^\circ\text{C}$. Пересыщение достигает 103 – 104.

Началу образования новой фазы – возникновению микрокристаллов – соответствует степень пересыщения, названная критической степенью пересыщения. Она зависит от природы вещества, наличия неоднородностей, примесей, условий процесса.

Потенциальным барьером образования микрокристаллов является поверхностная энергия. Изменение энергии Гиббса при образовании микрокристаллов из жидкой или газовой фаз имеет объемную и поверхностную составляющие. Объемная составляющая ΔG^V определяется разницей химических потенциалов μ вещества в жидком и парообразном состоянии:

$$\Delta G^V = n(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}) = V/V_M(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}), \quad (9.2)$$

где n – число молей вещества в микрокристалле; V – объем микрокристаллов. Учитывая $\Delta G^S = \sigma s$, полное изменение энергии Гиббса при образовании микрокристаллов:

$$\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^S = V/V_M(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}) + \sigma s. \quad (9.3)$$

При $\mu_{\text{ж}} > \mu_{\text{п}}$ ($p < p_s$) $\Delta G > 0$ – новая фаза не образуется; при $\mu_{\text{ж}} < \mu_{\text{п}}$ ($p > p_s$) знак ΔG зависит от величины s , а значит от размера микрокристалла, его радиуса. Радиус $r_{\text{кр}}$ соответствует моменту, когда возникновение и исчезновение микрокристаллов равновероятно: при $r < r_{\text{кр}}$ фаза образоваться не будет, при $r > r_{\text{кр}}$ – будет.

Критическая степень пересыщения связана с $r_{\text{кр}}$ соотношением:

$$\ln \gamma_{\text{кр}} = \frac{2\sigma V_M}{RT r_{\text{кр}}}; \quad r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \gamma_{\text{кр}}}. \quad (9.4)$$

Поверхностная составляющая энергии Гиббса системы связана с образованием поверхности новой фазы и выступает как потенциальный барьер конденсации:

$$\Delta G^s = 1/3 \cdot \sigma s; s = 4\pi r^2. \quad (9.5)$$

Объемная составляющая энергии Гиббса характеризует степень метастабильности, то есть степень отклонения системы от стабильного состояния, и связана с работой по переносу вещества из парообразного состояния в жидкое. Для 1 моля вещества ее можно определить через давление пара над ровной P и искривленной P_s поверхностями (степень пересыщения γ):

$$\Delta G^V = -RT \cdot \ln \gamma. \quad (9.6)$$

Рассмотренные соотношения в выражении для суммарной энергии Гиббса системы приводят к соотношению:

$$\Delta G = -\frac{2\sigma V_M}{RT r} + 4\sigma \pi r^2. \quad (9.6)$$

Из этого уравнения видно, что у объемной и поверхностной составляющих общей энергии Гиббса знаки противоположны и изменяются они по-разному. Точку экстремума можно найти дифференцированием данного уравнения при условии $\frac{dG}{dr} = 0$. В точке максимума значение энергии Гиббса соответствует критическому размеру зародыша $r_{кр}$, вычисляемому по уравнению (9.4), приведенному выше.

Для энергии Гиббса в точке максимума можно записать:

$$\Delta G_{кр} = 4\pi r_{кр}^2 \left(\sigma - \frac{2}{3}\sigma \right), \quad (9.7)$$

откуда следует, что свободная энергия Гиббса образования зародышей в гомогенной конденсации составляет 1/3 поверхностной энергии зародыша, а 2/3 этой энергии приходится на долю объемной составляющей (рис. 9.1).

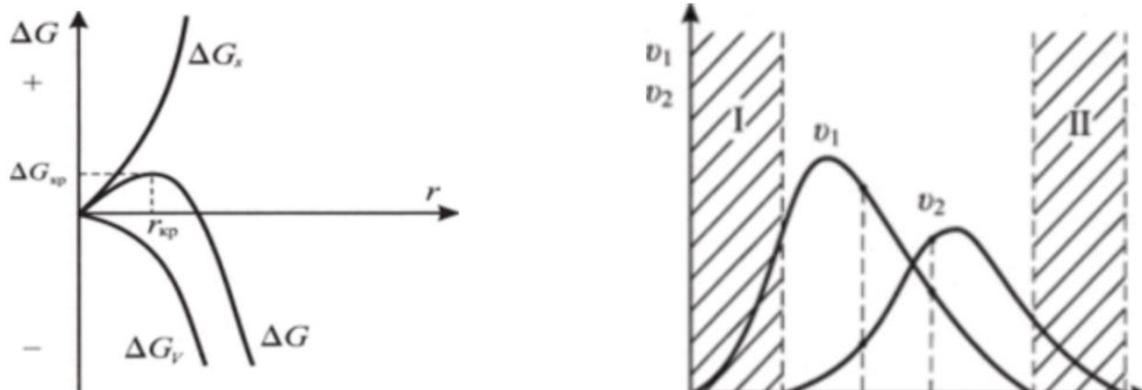


Рис. 9.1. Составляющие энергии Гиббса при конденсации

Рис. 9.2. Температурные зависимости скоростей образования (v_1) и роста зародышей (v_2) при гомогенной кристаллизации

Чем больше пересыщение, тем меньше энергия Гиббса образования микрокристаллов и тем меньше их критический радиус. $\Delta G_{кр}$ зависит от поверхностного натяжения в кубе, поэтому его уменьшение может уменьшать $r_{кр}$. Поверхностное натяжение может уменьшаться за счет увеличения заряда на поверхности микрокристаллов (камера Вильсона). Для гетерогенной конденсации закономерности образования новой фазы аналогичны. Здесь важны явления адгезии и смачивания, то есть чем сильнее взаимодействие с уже имеющейся поверхностью, тем меньше $r_{кр}$.

В целом процесс образования новой фазы имеет две выраженные стадии:

- 1) образование микрокристаллов;
- 2) рост микрокристаллов.

Структура и дисперсность новой фазы будут определяться соотношением скоростей этих процессов, которые зависят от степени пересыщения и природы вещества.

9.2. Кинетика образования новой фазы в системе жидкость-твердое Управление степенью дисперсности

Процесс образования новой фазы и степень ее дисперсности определяется соотношением скоростей образования зародышей $v_{образ.зарод}$ и их роста $v_{роста.зарод}$. Часто регулятором степени пересыщения в системе выступает температура, потому что это наиболее простой путь. В высокотемпературной метастабильной зоне не образуются микрокристаллы (малые пересыщения), но если зародыши внести извне, то кристаллы могут расти (выращивание монокристаллов). При определенной температуре скорость роста будет максимальной (высокая диффузия и оптимальные пересыщения). Затем с уменьшением температуры возрастает вязкость и $v_{роста.зарод}$ уменьшается (уменьшается доставка вещества). Однако при этом увеличивается также степень пересыщения, а значит, появляются условия образования центров конденсации. Скорость их образования тоже будет иметь максимум, а при дальнейшем уменьшении температуры будет уменьшаться из-за сильного увеличения вязкости и затруднений в конденсации частиц (см. рис. 9.2).

По обе стороны от кривых находятся зоны (низкотемпературная I и высокотемпературная II) с условиями, при которых образование новой фазы физически невозможно. В области перекрывания кривых никаких препятствий для конденсации нет. Изменяя соотношение, т. е. воздействуя на скорость образования зародышей и на их рост, можно управлять степенью дисперсности в системе. Варианты соотношения $v_{\text{образ.зарод}}$ и $v_{\text{роста.зарод}}$:

- 1) максимально близки – вещество кристаллизуется легко (металлы);
- 2) максимально различны – система переохлаждается и может переходить в стекловидное состояние;
- 3) при перекрывании кривых $v_{\text{образ.зарод}}$ и $v_{\text{роста.зарод}}$ можно получить вещества как в кристаллическом, так и в стекловидном состоянии (S, Se);
- 4) сильный рост вязкости с уменьшением температуры сказывается на уменьшении $v_{\text{образ.зарод}}$ и $v_{\text{роста.зарод}}$: (глицерин легко переохлаждается);
- 5) смеси веществ кристаллизуются хуже (уменьшается вероятность концентрирования однородных атомов и молекул);
- 6) быстрое переохлаждение приводит к стекловидному состоянию, а наличие инородных ядер уменьшает этот процесс (металлы и алмаз).

9.3. Управление степенью дисперсности

Для получения высокодисперсных систем необходимо:

- 1) обеспечить высокую скорость образования микрокристаллов и малую скорость их роста (создавать высокое пресыщение P/P_s);
- 2) увеличить вязкость дисперсионной среды;
- 3) ввести в систему ПАВ, которые способны адсорбироваться на поверхности и не тормозить рост;
- 4) использовать вещества с малой растворимостью (дают высокую $\gamma_{\text{кр}}$).

Для получения грубодисперсной системы (крупные частицы) нужно:

- 1) создать небольшие пресыщения ($v_{\text{образ.зарод}}$ - малая, $v_{\text{роста.зарод}}$ - большая);
- 2) использовать вещества с высокой растворимостью ($\gamma_{\text{кр}}$ малая).

Для получения полидисперсной системы следует повышать продолжительность процесса осаждения во времени. Для получения монодисперсной системы уменьшают время образования микрокристаллов и их роста.

9.4. Влияние дисперсности на реакциюную способность

Изменение энергии Гиббса при изменении дисперсности может быть найдено из объединенного уравнения I и II начала термодинамики:

$$dG_g = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq. \quad (9.8)$$

При $T, S, n_i, q = \text{const}$:

$$dG_g = V_M dp, \quad (9.9)$$

где V_M – мольный объем. В интегральном виде:

$$\Delta G_g = V \Delta p. \quad (9.10)$$

С учетом уравнения Лапласа $\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r}$, учитывающим наличие избыточного давления при возникновении кривизны поверхности, получим:

$$\Delta G_g = \pm \frac{2\sigma V_M}{r}. \quad (9.11)$$

Это уравнение показывает, что увеличение реакционной способности обратно пропорционально кривизне поверхности r или прямо пропорционально дисперсности D .

9.5. Влияние дисперсности на растворимость вещества и равновесие химической реакции

Изменение ΔG при растворении вещества, находящегося в дисперсном состоянии может быть записано следующим образом:

$$\Delta G = RT \cdot \ln \frac{c_g}{c_s}, \quad (9.12)$$

где C_g и C_s – растворимости вещества в дисперсном состоянии и в равновесии с крупными частицами соответственно.

Приравнивая уравнения (9.11) и (9.12), получим:

$$\ln \frac{c_g}{c_s} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RT r}. \quad (9.13)$$

Видно, что с уменьшением размера частиц их растворимость возрастает, если кривизна положительная, и, наоборот, наличие отрицательной кривизны приведет к уменьшению растворимости. Это будет сопровождаться наращиванием участков с отрицательной кривизной. В результате частицы будут приобретать сглаженную форму. Также это выражение используется для определения поверхностного натяжения на основе данных о растворимости.

Изменение энергии Гиббса химической реакции в результате изменения дисперсности имеет вид:

$$-\Delta G_g = RT \ln(K_g/K), \quad (9.14)$$

где K_g и K – константы равновесий реакций с участием веществ в диспергированном и недиспергированном состояниях соответственно.

Учитывая, что для сферических частиц $\Delta G_g = \pm 2\sigma V_M/r$, получим:

$$-\ln(K_g/K) = \frac{2\sigma V_M}{RT r} \text{ или } \ln(K_g/K) = \frac{2\sigma V_M}{RT r}. \quad (9.15)$$

Таким образом, чем меньше радиус частиц, тем больше $\ln(K_g/K)$ или больше K_g . С увеличением степени дисперсности активность вещества увеличивается, таким образом, направление реакции зависит от степени дисперсности исходных веществ или продуктов реакции, например, в реакции обжига известняка:



Известно также, что золото не растворяется в соляной кислоте, а коллоидное золото растворяется. Грубодисперсная сера не реагирует с нитратом серебра, а коллоидная – реагирует с образованием Ag_2S . Сульфат бария в воде практически не растворяется, что позволяет использовать его в медицинских целях в качестве контраста при рентгеновских исследованиях. Однако в высокодисперсном состоянии растворимость его увеличивается, и препарат становится ядовитым.

9.6. Влияние дисперсности на температуру фазовых переходов

Дисперсность имеет большое значение в технологии стекла и керамики. При $P, S, n_i = \text{const}$:

$$dG_g = -SdT \text{ или } \Delta G_g = -S\Delta T, \quad (9.16)$$

$$\Delta T = T_g - T_\infty, \quad (9.17)$$

где T_g и T_∞ – температуры фазового перехода вещества в дисперсном и нераздробленном состоянии.

Выведем формулу, связывающую температуры фазового перехода вещества в дисперсном и нераздробленном состоянии с радиусом частиц. Вспомним, выражение (9.11) для ΔG_g и то, что энтропия фазового перехода:

$$S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_\infty}. \quad (9.18)$$

Тогда, подставив (9.11) и (9.18) в (9.16), получим:

$$\frac{2\sigma V_M}{r} = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_\infty} \Delta T; \quad \frac{2\sigma V_M}{r} = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_\infty} (T_g - T_\infty); \quad \frac{T_\infty - T_g}{T_\infty} = \frac{2\sigma V_M}{\Delta H_{\text{ф.п.}} r}. \quad (9.20)$$

То есть при уменьшении радиуса частиц уменьшается температура фазовых превращений вещества. Изменение ΔT тем больше, чем больше величина поверхностного натяжения, молярный объем и меньше изменение энтальпии фазового перехода. Например, сравним теплоты плавления калия и золота в диспергированном и нераздробленном состоянии. В обычном состоянии $T_{\text{пл}}(\text{K})=336$ К, $T_{\text{пл}}(\text{Ag})=1233$ К. Ниже в таблице приведены значения температур плавления этих металлов в диспергированном состоянии с различной степенью дисперсности.

г, нм	К	Ag
100	279	1110
50	222	973
20	50	593

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Как изменится реакционная способность и растворимость порошкообразного сульфида серебра, если средний размер частиц составит 10 нм при температуре 298 К? Поверхностное натяжение составляет 2,21 Дж/м².

Решение:

Изменение энергии Гиббса ΔG_g при изменении размера частиц порошкообразного Ag_2S с учетом уравнения Лапласа определяется как:

$$\Delta G_g = \pm \frac{2\sigma V_M}{r}.$$

Молярный объем можно рассчитать следующим образом, зная молярную массу $M(\text{Ag}_2\text{S})=248$ г/моль и его плотность $\rho=7,32$ г/см³:

$$V_M = \frac{M}{\rho} = \frac{0,248}{7,32 \cdot 10^3} = 3,39 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Тогда:

$$\Delta G_g = \frac{2 \cdot 2,21 \cdot 3,39 \cdot 10^{-5}}{10^{-8}} = 14983 \text{ Дж/моль}.$$

Изменение энергии Гиббса при растворении вещества, находящегося в дисперсном состоянии, может быть записано

$$\ln \frac{c_g}{c_s} = \frac{2\sigma V_M}{RT_r} = \frac{2 \cdot 2,21 \cdot 3,39 \cdot 10^{-5}}{8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-8}} = 6,05.$$

Таким образом, отношение растворимостей вещества в дисперсном и нераздробленном состоянии составляет $\frac{c_g}{c_s} = 424$.

Реакционная способность порошкообразного сульфида серебра увеличивается почти на 15 кДж/моль, а растворимость в 424 раза.

Пример 2. Произойдет ли расплавление алюминиевой пудры при повышении среднеобъемной температуры до 300 °С во время пожара на складе. Средний размер частиц пудры составляет 10⁻⁸ м. Справочная температура плавления алюминия 933 К, теплота плавления 10,8 кДж/моль, величина поверхностного натяжения 1,14 Дж/м².

Решение:

Для расчета воспользуемся выражением

$$\frac{T_\infty - T_g}{T_\infty} = \frac{2\sigma V_M}{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot r}.$$

Предварительно рассчитаем молярный объем алюминия, зная его молярную массу $M(\text{Al})=27$ г/моль и его плотность $\rho=2,712$ г/см³:

$$V_M = \frac{M}{\rho} = \frac{0,027}{2,712 \cdot 10^3} = 9,96 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Тогда

$$T_g = T_\infty - \frac{2\sigma V_M T_\infty}{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot r} = 933 - \frac{2 \cdot 1,14 \cdot 9,96 \cdot 10^{-6} \cdot 933}{10,8 \cdot 10^3 \cdot 10^{-8}} = 737 \text{ К или } 464 \text{ °С}.$$

Таким образом, алюминиевая пудра с заданной дисперсностью не расплавится при пожаре. А вот если размер частиц пудры будет в половину

меньше заданного, то температура плавления такой пудры будет уже $267\text{ }^{\circ}\text{C}$ и она расплавится при пожаре.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Как повлияет на реакционную способность диспергирование частиц ртути со 100 нм до размера 50 ; 30 и 20 нм ? Поверхностное натяжение составляет $0,4753\text{ Дж/м}^2$, а плотность – $13,6\text{ г/см}^3$. В каком случае наблюдается максимальная реакционная способность капелек ртути?
Ответ: увеличится в 2, 3,3 и 5 раз.
2. Как изменится при температуре 298 К реакционная способность порошкообразного оксида магния MgO , если средний радиус частиц уменьшить с 100 нм до 10 нм ? Поверхностное натяжение составляет $1,0\text{ Дж/м}^2$, а плотность – $3,58\text{ г/см}^3$. *Ответ: увеличится в 10 раз.*
3. Во сколько раз изменится реакционная способность порошкообразного вольфрама и на сколько температура его плавления, если средний радиус частиц изменится с 10 до 100 нм ? Поверхностное натяжение составляет $6,814\text{ Дж/м}^2$. Температура плавления вольфрама $3380\text{ }^{\circ}\text{C}$. Удельная теплота плавления 191 кДж/кг , плотность – $19,25\text{ г/см}^3$.
Ответ: уменьшится в 10 раз, на 1253 К.
4. Чему будет равна температура плавления порошка железа дисперсностью $0,5 \cdot 10^7\text{ м}^{-1}$, если справочная температура плавления железа 1806 К , величина поверхностного натяжения $2,3\text{ Дж/м}^2$, теплота плавления $13,8\text{ кДж/моль}$, а плотность – $7,87\text{ г/см}^3$? *Ответ: 1785 К.*
5. Каков радиус частиц меди, если температура плавления медного порошка снизилась на 100 градусов по сравнению со справочной ($1083\text{ }^{\circ}\text{C}$)? Принять поверхностное натяжения меди $1,43\text{ Дж/м}^2$, теплоту плавления $13,05\text{ кДж/моль}$, а плотность – $9,0\text{ г/см}^3$. *Ответ: 21,1 нм.*
6. Насколько снизится температура плавления натрия по сравнению со справочной ($98\text{ }^{\circ}\text{C}$), если после дробления средняя дисперсность сферических частиц составила $0,25\text{ мкм}^{-1}$? Принять поверхностное натяжение равным $0,25\text{ Дж/м}^2$, теплоту плавления $2,6\text{ кДж/моль}$, а плотность – $0,968\text{ г/см}^3$. *Ответ: 37 К.*
7. Рассчитайте температуру плавления кальция, состоящего из сферических частиц дисперсностью $0,04\text{ нм}^{-1}$? Теплота плавления $8,66\text{ кДж/моль}$, температура плавления по справочнику $839\text{ }^{\circ}\text{C}$, поверхностное натяжение $1,4\text{ Дж/м}^2$, а плотность – $1,54\text{ г/см}^3$. *Ответ: 187 К.*

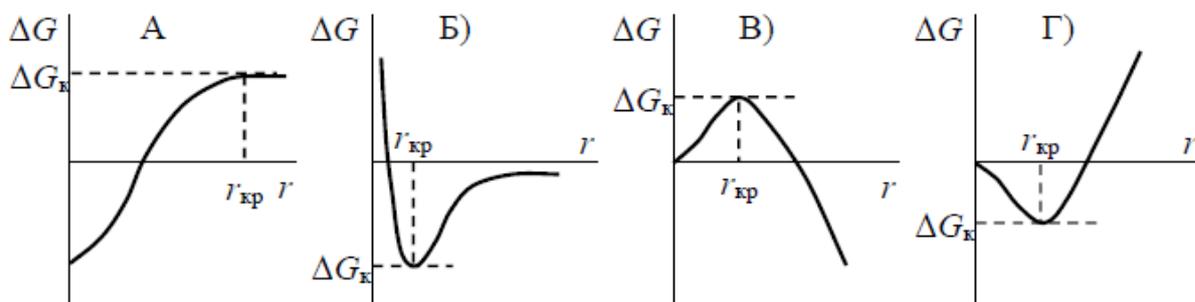
8. Справочная температура плавления свинца 600,6 К. Произойдет ли его плавление при 473 К, если дисперсность его порошка (частицы считать сферическими) составляет 25 мкм^{-1} ? Теплота плавления свинца 4,77 кДж/моль, величина поверхностного натяжения равным $0,56 \text{ Дж/м}^2$, а плотность – $11,34 \text{ г/см}^3$. *Ответ: да.*
9. Есть ли смысл дальнейшего дробления порошкообразной меди, чтобы повысить ее реакционную способность при 298 К, если средний размер частиц был 2 мкм? Во сколько раз? Поверхностное натяжение составляет $1,356 \text{ Дж/м}^2$, а плотность – $9,0 \text{ г/см}^3$. *Ответ: в 1000 раз.*
10. На внутреннем пожаре среднеобъемная температура в помещении составила $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Какой минимальный радиус должен быть у алюминиевой пудры, чтобы не произошло ее плавление? Справочная температура плавления 933 К, теплота плавления 10,8 кДж/моль, поверхностное натяжение $1,14 \text{ Дж/м}^2$, а плотность – $2,7 \text{ г/см}^3$. *Ответ: 15 нм.*

ТЕСТ

1. Какие факторы нужно изменить при кристаллизации, чтобы получить микрокристаллы минимально возможного размера?
 - (а) повысить температуру, уменьшить поверхностное натяжение, увеличить пересыщение;
 - (б) повысить температуру, увеличить поверхностное натяжение, уменьшить пересыщение;
 - (с) понизить температуру, уменьшить поверхностное натяжение, понизить пересыщение;
 - (д) повысить температуру, повысить поверхностное натяжение, повысить пересыщение.
2. Процесс образования новой фазы состоит из следующих основных стадий:
 - (а) образование микрокристаллов;
 - (б) диффузия вещества;
 - (с) рост микрокристаллов;
 - (д) осаждение кристаллов.
3. Свободная энергия образования микрокристалла критического размера при гомогенной конденсации состоит из доли его поверхностной энергии. Какова эта доля?
 - (а) $1/2$;
 - (б) $1/3$;

- (c) $1/4$;
(d) $1/5$.
4. Изменение энергии Гиббса при образовании микрокристаллов из жидкой или газовой фаз имеет две составляющих:
- (a) объемную и поверхностную;
 - (b) энтальпийную и энтропийную;
 - (c) электрическую и химическую;
 - (d) тепловую и механическую.
5. Если радиус микрокристалла новой фазы меньше критического радиуса зародыша, то:
- (a) происходит самопроизвольный рост кристалла;
 - (b) происходит самопроизвольное исчезновение кристалла;
 - (c) образуется стекловидное тело;
 - (d) наступает метастабильное состояние.
6. Для получения высокодисперсных систем нужно:
- (a) повысить вязкость системы;
 - (b) повысить пересыщение;
 - (c) быстро понижать температуру;
 - (d) вещество должно обладать хорошей растворимостью.
7. Для повышения реакционной способности вещества следует:
- (a) повысить его дисперсность;
 - (b) понизить его дисперсность;
 - (c) уменьшить удельную поверхность вещества;
 - (d) уменьшить плотность вещества.
8. Как выглядит правило фаз Гиббса для дисперсных систем?
- (a) $r = k - f + 1$;
 - (b) $r = k - f + 2$;
 - (c) $r = k - f + 3$;
 - (d) $r = k - f$.
9. Имеется три порошка одного и того же вещества с дисперсностью $D_1 > D_2 > D_3$. В каком случае растворимость вещества максимальна?
- (a) для порошка с D_1 ;
 - (b) для порошка с D_2 ;
 - (c) для порошка с D_3 ;
 - (d) растворимость одинакова.
10. Как скажется увеличение дисперсности MgO на смещение равновесия в реакции $MgCO_3 \leftrightarrow MgO + CO_2$?
- (a) равновесие сместится в сторону продуктов реакции;

- (b) равновесие сместится в сторону реагентов;
 (c) никак не скажется на смещении равновесия.
11. Каким фактором можно наиболее эффективно управлять для понижения температуры фазового перехода вещества?
 (a) увеличить дисперсность;
 (b) изменить поверхностное натяжение вещества;
 (c) уменьшить дисперсность;
 (d) изменить мольный объем вещества.
12. Гомогенная конденсация отличается от гетерогенной тем, что для возникновения зародышей нужна:
 (a) флуктуация плотности или концентрации вещества внутри фазы;
 (b) затравка инородных ядер;
 (c) поверхность реакционного сосуда;
 (d) метастабильность состояния.
13. Зависимость энергии Гиббса образования микрочастиц новой фазы от их радиуса при гомогенной конденсации из паровой фазы имеет вид:



14. Имеется порошок алюминия с размерами частиц $r_1 < r_2 < r_3$. В каком случае температура плавления порошка будет наименьшей?
 (a) для порошка с r_1 ;
 (b) для порошка с r_2 ;
 (c) для порошка с r_3 ;
 (d) все порошки будут плавиться при одинаковой температуре.
15. В каких случаях понижение температуры фазового перехода вещества при его измельчении будет более значительным?
 (a) при меньшем тепловом эффекте фазового перехода;
 (b) при большем поверхностном натяжении вещества;
 (c) при большем тепловом эффекте фазового перехода;
 (d) при меньшем мольном объеме вещества.

10. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Проблема устойчивости одна из важнейших в коллоидной химии. Дисперсные системы принципиально термодинамически шаткие, то есть рано или поздно должны самопроизвольно разрушиться.

Поэтому речь может идти только об относительной термодинамической устойчивости. Под относительной устойчивостью будем понимать способность системы в течение определенного времени сохранять неизменными размеры частиц и их распределение в объеме системы. Относительная устойчивость колеблется от нескольких секунд до сотен лет. Следовательно, существуют причины длительного существования принципиально шатких термодинамических систем.

По Пескову относительная устойчивость дисперсных систем подразделяют на:

- седиментационную (устойчивость к осаждению),
- агрегативную (устойчивость к агрегации).

10.1. Седиментационная устойчивость дисперсных систем

Под седиментацией понимают оседание частиц дисперсной фазы, то есть изменение распределения частиц в объеме системы или способность системы противостоять действию силы тяжести или центробежных сил (при центрифугировании). Седиментация свойственна эмульсиям, суспензиям и аэрозолям.

Чтобы оценить седиментационную стойкость, нужно знать радиус частиц, вязкость среды, плотность частиц и среды. Седиментации противостоят: тепловое движение и диффузия частиц. При оседании на частицу действуют три вида сил: F_g (сила гравитации), F_a (сила Архимеда), $F_{тр}$ (сила трения). В состоянии равновесия:

$$F_g - F_a = F_{тр} \quad \text{или} \quad F_g = mg = \rho gV. \quad (10.1)$$

Тогда:

$$Vg(\rho - \rho_o) = F_{тр}; \quad F_{тр} = BU_{сед}, \quad (10.2)$$

где $B = 6\pi\eta r$.

Т. е. чем больше $U_{сед}$, тем больше $F_{тр}$, что замедляет оседание. В стационарном режиме:

$$U_{\text{сед}} = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{B}, \quad (10.3)$$

Для сферических частиц $V = 4/3\pi r^3$, тогда:

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2g(\rho - \rho_0)}{9\eta}. \quad (10.4)$$

Для характеристики процесса седиментации вводят удельный поток седиментации:

$$i_{\text{сед}} = U_{\text{сед}}C, \quad (10.5)$$

где C – концентрация частиц.

Тогда получим:

$$i_{\text{сед}} = \frac{2r^2g(\rho - \rho_0)}{9\eta}C. \quad (10.6)$$

Однако диффузия стремится выровнять концентрацию частиц в объеме:

$$i_{\text{диф}} = -D \frac{dC}{dh}, \quad D = \frac{kT}{B}. \quad (10.7)$$

Здесь $\frac{dC}{dh}$ – градиент концентрации по высоте h .

Рассмотрим три варианта:

1. Если $i_{\text{сед}} > i_{\text{диф}}$. В этом случае T и $\frac{dC}{dh}$ должны быть малы, а $(\rho - \rho_0)$ и C – велики, но сильна зависимость от « r ». Это неравенство выполняется при $r > 10^{-7}$ м, тогда система будет седиментационной шаткой.

2. Если $i_{\text{сед}} < i_{\text{диф}}$. Выполняется, когда T и $\frac{dC}{dh}$ – велики, а $(\rho - \rho_0)$ и C – малые, но снова сильнее зависимость от « r ». Неравенство выполняется при $r < 10^{-7}$ м (можно пренебречь седиментацией). Система относительно седиментационно устойчива.

3. При $i_{\text{сед}} \approx i_{\text{диф}}$. В системе имеет место седиментационно-диффузионное равновесие, то есть:

$$\frac{vg(\rho - \rho_0)}{B}C = -\frac{kT}{B} \frac{dC}{dh}. \quad (10.8)$$

Разделив переменные и проинтегрировав по высоте от «0» до « h » получим:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_h}\right) = \frac{vg(\rho-\rho_o)}{kT}h = \frac{vg(\rho-\rho_o)N_A}{RT}h. \quad (10.9)$$

Это выражение – гипсометрический закон Лапласа-Перрена, он наблюдается при $r \approx 10^{-7}$ м.

Рассмотрим зависимость времени седиментации на расстояние 1 см от радиуса серы для системы S_2 – вода. Результаты приведены в таблице 10.1.

Таблица 10.1. Зависимость времени седиментации от радиуса для системы S_2 – вода

г, м	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-10}
U , см/сек	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$
τ , (1 см)	28 сек.	46 мин.	77,5 ч.	323 сут.	89 лет

Величину $\frac{1}{U_{\text{сед}}}$ называют кинетической константой седиментации (измеряется в 1/сб, $1 \text{ сб}^{-1} = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$).

Под термодинамической константой седиментационной устойчивости понимают гипсометрическую высоту h_e («С» уменьшается в «е» раз). Она не зависит от вязкости.

10.2. Седиментационный анализ

Это исследование дисперсных систем в гравитационном или центробежном поле. Целью анализа является определение гранулометрического состава дисперсной фазы, распределение частиц по размерам, а также определения удельной поверхности и размера частиц, преобладающих в системе.

Методы, лежащие в основе седиментационного анализа:

- измерение скорости осаждения частиц (для частиц с $r = 10^{-4} - 10^{-7}$ м);
- оценка распределения частиц по высоте (для частиц с $r < 10^{-7}$ м с использованием центробежного поля).

При измерении скорости осаждения частиц пользуются следующими уравнениями:

$$U_{\text{сед}} = \frac{H}{\tau} \text{ или } U_{\text{сед}} = \frac{vg(\rho-\rho_o)}{B}. \quad (10.10)$$

Их можно использовать, если

- частицы имеют сферическую форму;
- движутся ламинарно с постоянной скоростью ($U = \text{const}$);

- не взаимодействуют между собой;
- химически инертны к среде;
- не агрегируют между собой.

Тогда выполняется закон Стокса:

$$\frac{4/3\pi r^3 g(\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r} = \frac{H}{\tau} \quad (10.11)$$

и, соответственно,

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_0)\tau}} = \sqrt{\frac{kH}{\tau}}. \quad (10.12)$$

Анализ проводится для систем с концентрацией частиц дисперсной фазы не более 1 % мас. на весах Одена (торсионных) или весах Фигурновского. Последовательность анализа:

1. Построение кривой седиментации в координатах масса осадка – время осаждения $m = f(\tau)$.
2. Построение интегральной кривой масса осадка – радиус частиц $Q = f(r_3)$.
3. Построение дифференциальной кривой или кривой распределения по радиусу $\frac{\Delta Q}{\Delta r} = f(r_3)$.

Метод определения размеров частиц по диффузионно-седиментационному равновесию успешно используется с применением центробежного поля, при этом регулирование скорости вращения центрифуги позволяет применять этот метод в достаточно большом интервале размеров. Используя ультрацентрифугу, можно определять также молекулярную массу полимеров. Этот метод позволяет создавать ускорение до $(10^5-10^6)g$ и благодаря этому производить не только седиментацию коллоидных частиц, но и седиментационное разделение макромолекул разной массы.

Уравнение Сведберга связывает радиус частиц с расстоянием x_0 и x , на которые они смещаются за время τ в поле действия центробежной силы:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x}{x_0}}{2(\rho - \rho_0)\tau\omega^2}}. \quad (10.13)$$

x_0 и x – начальное и конечное расстояние частицы от оси вращения соответственно; $\omega = 2\pi n$ – угловая скорость вращения, n – число оборотов центрифуги.

Уравнение Сведберга-Николаса:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x+a}{a}}{2(\rho-\rho_0)\tau\omega^2}} = \frac{0.512}{n} \sqrt{\frac{\eta g \frac{x+a}{a}}{(\rho-\rho_0)\tau\omega^2}}, \quad (10.14)$$

где a – расстояние от оси вращения до мениска золя; x – расстояние от мениска золя или до фронта.

Уравнение Сведберга-Ринде используют в случае возможности определения концентрации золя в системе:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \sqrt{\frac{c_0}{c}}}{2(\rho-\rho_0)\tau}}, \quad (10.15)$$

c , c_0 – концентрация золя в процентах, до момента времени τ и τ_0 .

В центробежном поле также можно определять молекулярную массу полимеров или биомолекул. Для этого пользуются двумя способами: по распределению концентрации раствора после установления седиментационного равновесия и по скорости седиментации.

При первом способе раствор центрифугируется с ускорением (10^3 – 10^4)g до тех пор, пока не наступит при данной скорости вращения равновесие между седиментацией и диффузией (порядка нескольких десятков часов). Сведберг предложил для определения молекулярной массы макромолекул следующее уравнение:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1-\nu\rho_0)\omega^2(h_2^2-h_1^2)}, \quad (10.16)$$

где c_1 и c_2 – концентрации полимера на расстоянии h_1 и h_2 от оси ротора центрифуги; ν – удельный объем растворенного полимера, м³/кг; ρ_0 – плотность растворителя кг/м³; ω – угловая скорость.

При работе по второму способу определяют константу седиментации в поле с центробежным ускорением (10^5 – 10^6)g. Ее рассчитывают по уравнению:

$$S = \frac{\ln \frac{h_2}{h_1}}{\omega^2 t}. \quad (10.17)$$

Молекулярную массу полимера определяют по формуле:

$$S = KM^b, \quad (10.18)$$

где K и b – эмпирические константы.

Константа седиментации S (названа Сведбергом) имеет размерность времени и величину порядка 10^{-13} с. Она зависит от концентрации полимера, поэтому нужно найти ее значение при бесконечном разведении S_0 . Известно, что между величиной $1/S$ и концентрацией существует линейная связь.

Поэтому экспериментально находят несколько значений S для разных концентраций полимера, строят линейную зависимость $1/S=f(c)$. По полученному графику находят отрезок отсекаемый линией на оси ординат и определяют S_0 . Потом логарифмируют уравнение (10.18), приводя его к линейному виду и получают формулу для расчета M :

$$\lg M = \frac{\lg S_0 - \lg K}{b}. \quad (10.19)$$

Для верной оценки молекулярной массы при ультрацентрифугировании необходимо выполнить ряд условий:

- использовать сильно разбавленные растворы;
- растворитель и полимер должны иметь разные показатели преломления и плотности;
- малая вязкость растворителя;
- постоянство скорости вращения и температуры;
- предполагается, что все макромолекулы одной формы и величины.

10.3. Агрегативная устойчивость дисперсных систем

В большинстве случаев в дисперсных системах самопроизвольно идут процессы роста размера частиц дисперсной фазы из-за уменьшения избыточной поверхностной энергии. Укрупнение частиц может идти двумя путями:

- 1) изотермическая перегонка – перенос вещества от мелких частиц к частицам более крупного размера. Движущая сила процесса – разность химических потенциалов частиц разного размера;
- 2) коагуляция – слипание, слияние частиц дисперсной фазы.

Коагуляция – это слипание частиц, его причина – потеря агрегативной устойчивости системы. Для характеристики слипания жидких частиц (капель) часто используют термин «коалесценция». Коагуляция ведет к седиментационной неустойчивости или увеличивает скорость осаждения.

В концентрированных растворах коагуляция может приводить к образованию объемных структур в системе. Коагуляция включает несколько последовательных стадий:

- образование флоккул (агрегатов частиц, разделенных прослойками среды – флокуляция, обратный процесс называется пептизация);
- разрушение прослоек, слияние частиц или образование твердых конденсационных структур.

Все эти процессы идут с уменьшением энергии Гиббса. Коагуляция зависит от термодинамических и кинетических факторов.

Термодинамические факторы устойчивости:

1) электростатический – заключается в уменьшении поверхностного натяжения вследствие образования на межфазной поверхности ДЭС.

2) адсорбционно-сольватный – заключается в уменьшении поверхностного натяжения, вследствие адсорбции (уравнение Гиббса) и адгезии (уравнение Дюпре).

3) энтропийный – заключается в стремлении системы к равномерному распределению частиц. Действует в системах с броуновским движением.

Кинетические факторы устойчивости – способствуют уменьшению скорости коагуляции:

1) структурно-механический – заключается в необходимости приложения энергии и времени для разрушения пленки среды из-за ее определенной упругости и прочности.

2) гидродинамический – заключается в уменьшении скорости коагуляции за счет увеличения вязкости и изменения плотности.

Смешанные факторы устойчивости – заключаются в возникновении синергетического эффекта, то есть одновременного воздействия нескольких из выше указанных факторов и их усиления ($\downarrow\sigma$ изменяет механические свойства пленки среды).

Для каждого фактора устойчивости при необходимости может быть предложен специфический метод его нейтрализации:

- введение электролитов (то есть увеличение ионной силы раствора) уменьшает электростатический фактор;

- введение ПАВ изменяет механическую прочность прослоек.

Современная теория устойчивости дисперсных систем называется по имени ученых-разработчиков – ДЛФО (Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека). В ее основе лежит общая энергия взаимодействия частиц, которая определяется как алгебраическая сумма энергий молекулярного притяжения и электростатического отталкивания. Термодинамическая агрегативная устойчивость обуславливается величиной расклинивающего давления, введенного Б. Дерягиным в 1935 г. Оно возникает при сильном уменьшении толщины пленки, при взаимодействии поверхностных слоев сближающихся частиц. Поверхностные слои начинают перекрываться. Расклинивающее давление – суммарный параметр, учитывающий силы притяжения (Ван-дер-Ваальса) и силы отталкивания, которые имеют разную природу.

Основными положениями теории ДЛФО являются следующие:

- между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания;
- состояние системы зависит от баланса энергии притяжения и энергии отталкивания;
- преобладание энергии отталкивания приводит к устойчивости систем, наблюдается положительное расклинивающее давление.
- преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, т.е. коагуляцию за счет создания отрицательного расклинивающего давления.

Составляющие расклинивающего давления имеют различную природу:

- а) электростатическую, обусловленную взаимным перекрыванием ДЭС;
- б) адсорбционную, связанную с адсорбцией молекул стабилизатора;
- в) структурную, возникающую при образовании граничных слоев растворителя и обуславливающую создание адсорбционно-сольватного барьера в лиофильных системах;
- г) молекулярную, обусловленную Ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения.

Первые три составляющие вносят положительный вклад в расклинивающее давление, а последняя – отрицательный.

Расклинивающее давление проявляется в энергии взаимодействия между частицами. Данную зависимость можно представить графически (рис. 10.1). На оси абсцисс откладывают расстояние между частицами (h). Энергию отталкивания ($E_{от}$) принимают за положительную и откладывают на оси ординат вверх от начала координат. Энергию притяжения $e_{пр}$, как отрицательную, откладывают вниз от оси абсцисс. Суммарную энергию системы из двух частиц получают сложением $E_{от.}$ и $e_{пр}$:

$$E = E_{от} + E_{пр} = B \cdot e^{-\frac{h}{\delta}} - \frac{A}{h^2}, \quad (10.20)$$

где B – множитель, зависящий от значений электрических потенциалов ДЭС, свойств среды, температуры; δ – толщина диффузного слоя; h – расстояние между частицами; A – константа молекулярных сил притяжения.

При $h \rightarrow 0$ $E_{от.} \rightarrow \text{const}$, а $E_{пр.} \rightarrow \infty$ (если не учитывать отталкивание при сближении электронных оболочек атомов соседних частиц). Поэтому на очень малых расстояниях (порядка нескольких нм) между частицами преобладает притяжение. Поскольку степенная функция ($E_{пр}$) убывает медленнее, чем экспоненциальная ($E_{от}$), то на больших расстояниях также превалирует притяжение. На средних расстояниях (до ~ 100 нм) при больших

толщинах диффузной части ДЭС (в разбавленных растворах электролитов) обычно преобладает отталкивание. В этом случае на кривых $E(h)$ появляется максимум в положительной области, т.е. потенциальный барьер отталкивания электростатической природы который препятствует коагуляции и который могут преодолеть (и скоагулировать) лишь частицы, обладающие при столкновении достаточной кинетической энергией. Таким образом, на суммарной кривой потенциальной энергии системы двух сближающихся частиц можно выделить:

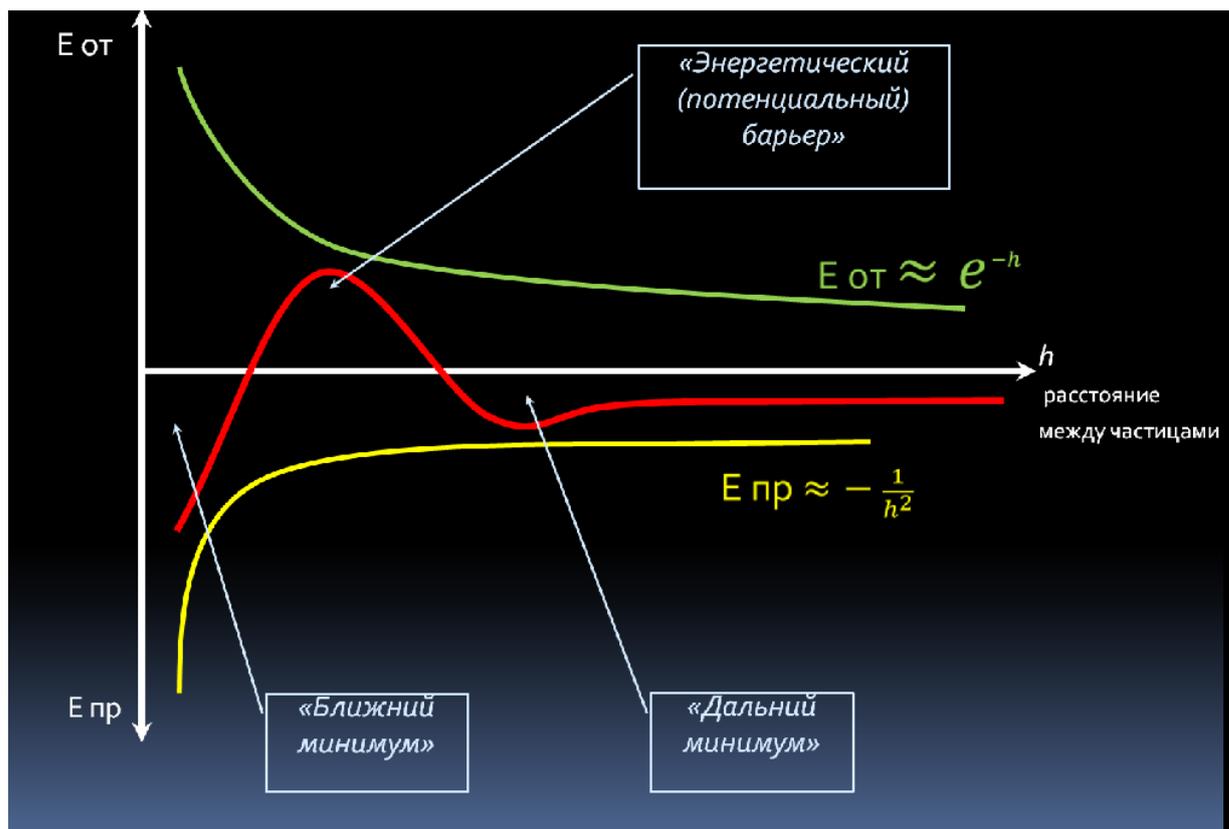


Рис. 10.1. Потенциальные кривые взаимодействия двух частиц:

- 1) первый, или ближний минимум, отвечающий ближнему взаимодействию частиц (или «истинной» коагуляции) – их слипанию непосредственно поверхностями;
- 2) второй (дальний) минимум, характеризующий дальнейшее взаимодействие частиц – их взаимное притяжение на расстояниях порядка $\sim 10^2$ нм, когда между ними сохраняется тонкая прослойка дисперсионной среды),
- 3) потенциальный барьер на средних расстояниях.

Агрегативная устойчивость (и скорость коагуляции) зависят от соотношения величин описанных экстремумов функции $U(h)$ и средней энергии теплового движения частиц (kT). Увеличению потенциального барьера способствует рост потенциала диффузного слоя φ_δ (в области не слишком больших его значений), а также снижение константы Гамакера A^* (характеризует энергию Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия двух частиц и зависит от природы частиц и среды). Снижению потенциального барьера способствует увеличение концентрации электролита, т.к. происходит сжатие диффузного ДЭС, что в соответствии с уравнением (10.20) приводит к снижению энергии отталкивания. При этом энергия Ван-дер-Ваальсовского притяжения остается неизменной.

Положения теории ДЛФО хорошо согласуются с поведением гидрофобных золь и корректно объясняют влияние электролитов на коагуляцию:

а) если частицы золя имеют высокий электрический потенциал и достаточной толщины диффузионный слой (большой ζ -потенциал), то при перекрывании ДЭС двух частиц энергия электростатического отталкивания преобладает над энергией межмолекулярного притяжения. Возникает энергетический барьер, препятствующий сближению частиц и они отдаляются друг от друга. Система является агрегативно устойчивой.

б) сжатие диффузионного слоя при добавлении электролитов, приводит к уменьшению ζ -потенциала, снижению сил отталкивания.

в) при определенном значении ζ -потенциала и концентрации электролита – полное исчезновение потенциального барьера. Наблюдается быстрая коагуляция.

Подход по теории ДЛФО к устойчивости системы через энергетические кривые и расклинивающее давление – универсален. Дисперсная система агрегативно устойчива при высоком энергетическом барьере сил отталкивания. Факторы, снижающие энергетическом барьер, понижают агрегативную устойчивость системы. Теория ДЛФО позволила обосновать эмпирическое правило Шульце–Гарди, согласно которому пороги коагуляции противоионов с разными зарядами (z) относятся между собой как $1/z^6$.

10.4. Кинетика коагуляции

Скорость коагуляции является основным фактором, по которому судят об агрегативной устойчивости, и может изменяться в широких пределах. Количественная теория коагуляции была развита в трудах

М. Смолуховского, Г. Мюллера, Н. Фукса. Наиболее разработанной и одной из первых была теория Смолуховского:

- разработана для монодисперсных зольей со сферическими частицами;
- столкновение частиц – результат броуновского движения;
- критическое расстояние при взаимодействии $d=2r$;
- рассматривается столкновение только двух частиц (единичная частица с единичной, единичная с двойной, двойная с тройной).

Такое представление позволило свести коагуляцию к теории бимолекулярной химической реакции. Таким образом, скорость коагуляции может быть найдена:

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = 4\pi DRP \exp\left[-\frac{\Delta E}{KT}\right] v_{\Sigma}^2; \quad -\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = kv_{\Sigma}^2, \quad (10.21)$$

где P – стерический фактор; v_{Σ} - суммарное число радиусов; D – коэффициент диффузии.

После интегрирования в пределах от $v_{\Sigma} = v_0$ при $\tau=0$ до v_{τ} при τ :

$$v_{\tau} = \frac{v_0}{1+Kv_0\tau}. \quad (10.22)$$

Параметр K определить трудно, поэтому Смолуховским было введено понятие времени половинной коагуляции – времени, в течение которого число частиц уменьшается в два раза (θ):

$$v_{\tau} = \frac{v_0}{1+\frac{\tau}{\theta}}. \quad (10.23)$$

Приравняв эти уравнения, получим:

$$\frac{v_0}{1+Kv_0\tau} = \frac{v_0}{1+\frac{\tau}{\theta}}, \quad (10.24)$$

соответственно:

$$K = \frac{1}{v_0\theta}. \quad (10.25)$$

Решение кинетических уравнений коагуляции можно проводить графически, построив график зависимости $\frac{1}{v_{\tau}} = f(\tau)$, которая является линейной:

$$\frac{v_0}{v_{\tau}} = 1 + \frac{\tau}{\theta}; \quad \frac{1}{v_{\tau}} = K\tau + \frac{1}{v_0}. \quad (10.26)$$

Согласно теории кинетики коагуляции, различают быструю и медленную коагуляцию. При быстрой коагуляции все столкновения частиц заканчиваются их слипанием. Такому положению соответствует условие: $\Delta E = 0$ и $P=1$. Тогда:

$$K_6 = 4\pi DR, \quad (10.27)$$

где D – коэффициент диффузии $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$, а $R = 2r$ – расстояние между взаимодействующими частицами.

Отсюда:

$$K_6 = \frac{8kT}{3\eta}, \text{ а } \Theta = \frac{3\eta}{8kTv_0}. \quad (10.28)$$

То есть при быстрой коагуляции K зависит только от вязкости и температуры. Экспериментально это было доказано Зигмонди. Согласно теории Смолуховского, время половинной коагуляции не зависит от времени коагуляции. Чтобы проверить применимость теории по экспериментальным данным вычисляют θ для нескольких значений τ :

$$\theta = \frac{\tau}{\frac{v_0}{v} - 1}, \quad (10.29)$$

где v_0 и v – общее число частиц в единице объема золя до коагуляции и число частиц к моменту времени τ .

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

Для расчета числа частиц в золе в момент времени τ Смолуховским были предложены следующие формулы:

- для общего числа частиц:

$$v = v_0 \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\theta}}; \quad (10.30)$$

- для первичных частиц:

$$v_1 = v_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^2}; \quad (10.31)$$

- для вторичных частиц:

$$v_2 = v_0 \frac{\frac{\tau}{\theta}}{(1 + \frac{\tau}{\theta})^3}; \quad (10.32)$$

- для частиц m -ого порядка:

$$v_m = v_0 \frac{(\frac{\tau}{\theta})^{m-1}}{(1 + \frac{\tau}{\theta})^{m+1}}; \quad (10.33)$$

При медленной коагуляции $\Delta E \neq 0$, $P \neq 1$ (необходимо учитывать эффективность столкновений). Для этого Фуксом был введен коэффициент замедления.

На рис. 10.2 показана зависимость скорости коагуляции от концентрации добавленного электролита. Условно график на рисунке можно разбить на три области. Первая область называется областью скрытой коагуляции. Скорость ее на этом участке графика очень мала, никаких видимых изменений в золе не происходит, его можно считать практически устойчивым. Точка A на оси абсцисс соответствует порогу коагуляции данного электролита, когда величина ζ -потенциала достигает определенного критического значения (порядка 30 мВ). С этого момента коагуляция становится явной. Ей соответствуют вторая и третья области на графике. Во второй области скорость коагуляции возрастает с повышением концентрации

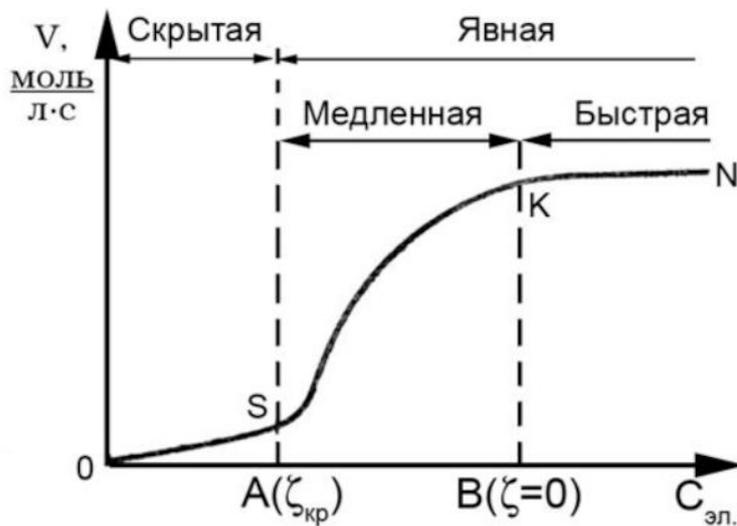


Рис. 10.2. Влияние электролита на скорость коагуляции

электролита. Это связано с тем, что в золе происходит уменьшение величины ζ -потенциала гранул и размеров их диффузного слоя. Все большее число частиц при этом переходит в разряд активных, что позволяет им сцепляться при соударении. Эта область называется иначе областью медленной коагуляции. При некоторой критической концентрации электролита в

- 4) коагулирующее действие смеси электролитов, часто бывает неаддитивным (или хуже, или значительно лучше)
- 5) более сильным является воздействие электролитов, вступающих в химическую реакцию с противоионами.

При коагуляции золью смесями электролитов, их аддитивное воздействие наблюдается редко, т.е. когда имеет место суммирование коагулирующего действия. Как правило, аддитивность имеет место в случае смеси электролитов с одинаковым зарядом ионов-коагуляторов и близкой гидратируемостью, например, $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$ или $\text{NaCl} + \text{KCl}$.

Чаще всего совместное действие электролитов проявляется в отклонении от аддитивности: при уменьшении коагулирующего действия каждого из них при введении последующего наблюдается антагонизм, а при усилении – синергизм. Причину антагонизма усматривают в способности одного иона понижать адсорбируемость и коагулирующую активность другого. К антагонистическому воздействию при коагуляции золя AgI приводит, в частности, смесь $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и K_2SO_4 , а синергетическому при коагуляции гидрозоль HgS – смесью LiCl и CaCl_2 .

При смешении золью с разноименно заряженными частицами можно наблюдать гетерокоагуляцию – взаимную коагуляцию. Основная причина этого явления заключается в электростатическом взаимном притяжении ДЭС частиц золью и отсутствии энергетического барьера отталкивания. Например, в фармации многие препараты, полученные на основе растительного сырья (водно-спиртовые вытяжки и экстракты) являются дисперсными системами. При нарушении последовательности изготовления сложных микстур экстрактивные вещества могут коагулировать в результате гетерокоагуляции.

Следует также отметить такое явление как привыкание золя, которое наблюдается, если электролит вводят в золь не сразу, а малыми порциями с временными интервалами. Привыкания золя заключается в повышении его устойчивости к коагулирующему действию электролита, когда начало коагуляции наступает при более высокой его концентрации (положительное привыкание). При постепенном, медленном введении электролита коагуляция наступает раньше, что приводит к уменьшению порога коагуляции (отрицательное привыкание).

Существуют методы противодействия коагуляторам. Явление повышения устойчивости золью путем добавления высокомолекулярных соединений (ВМС) называют коллоидной защитой. Способность ВМС защищать золи от коагуляции количественно характеризуют защитным числом. Защитное число равно массе (в миллиграммах) сухого

высокомолекулярного вещества, которая способна защитить 10 мл золя от коагуляции при добавлении к нему 1 мл раствора натрий хлорида с массовой долей NaCl 10%. Наибольшее защитное действие имеют белки (альбумины, муцин, желатин, казеин), меньшее – крахмал, декстрин. Защита коллоидных частиц применяется при изготовлении некоторых лекарственных препаратов, например, высокодисперсного серебра, стабилизированного белком и называемое колларголом и протарголом (70 % и 8 %).

Биологическая роль коллоидной защиты. Кровь и моча являются защищенными коллоидами. Белки защищают гидрофобные частицы кальций карбоната и кальций фосфата, холестерина, капельки жира и других малорастворимых в воде веществ от коагуляции. Способность крови удерживать в связанном состоянии газы (кислород и углекислый газ) также обусловлена защитным действием белков. При ряде заболеваний содержание защитных белков в крови уменьшается, приводя к отложениям холестерина и кальция в сосудах (атеросклероз и кальциноз). Понижение защитного действия белков и других стабилизирующих веществ приводит к образованию камней в почках, печени, протоках пищеварительных желез и т.п.

10.6. Условия термодинамической устойчивости дисперсных систем

1. Поскольку равновесное состояние системы соответствует минимуму энергии Гиббса, то изменение энергии Гиббса при образовании таких систем должно быть отрицательным, т.е. $\Delta G < 0$.

2. Ультрамикрогетерогенность. Только в таких системах избыточная поверхностная энергия может компенсироваться составляющей теплового (броуновского) движения частиц. Максом Фольмером это было доказано экспериментально:

$$\left(\frac{d\Delta G}{ds}\right)_\sigma \leq 0; \quad \left(\frac{d\Delta G}{dr}\right)_\sigma \geq 0, \quad (10.34)$$

то есть энергия Гиббса не должна увеличиваться с увеличением межфазной поверхности или с уменьшением размера частиц.

3. Необходимость жидкой дисперсной среды, потому что малое значение поверхностного натяжения возможно только при значительном межфазном взаимодействии, что характерно для жидкой среды.

4. Стремление системы к самодиспергированию, потому что самопроизвольный рост межфазной поверхности может иметь место при компенсации поверхностного натяжения, при увеличении энтропии системы

(что возможно в жидких средах благодаря малому поверхностному натяжению).

5. Соответствие максимально возможных значений поверхностного натяжения уравнению Ребиндера-Щукина.

$$\sigma_{\max} = \frac{\gamma k T}{a^2}, \quad (10.35)$$

где γ – константа; k – константа Больцмана; a – средний размер частиц.

6. Равенство скоростей двух противоположных процессов – коагуляции и пептизации:

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_{\text{коагул}}}{K_{\text{пепт}}} \approx 1. \quad (10.36)$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитать молекулярную массу полиамида в метаноле по опытным данным метода ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разведении раствора $S_0=1,95$, эмпирические константы $K=1,86 \cdot 10^{-2}$ и $b=0,47$.

Решение:

Воспользуемся уравнением (10.19):

$$\lg M = \frac{\lg S_0 - \lg K}{b} = \frac{\lg 1,95 - \lg(1,86 \cdot 10^{-2})}{0,47} = 4,299.$$

Отсюда $M=19905$.

Пример 2. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции Смолуховского для гидрозоля золота с исходной концентрацией $\nu_0 = 5,22 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 291 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1,06 \cdot 10^{-3}$ Па·с; определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	60	120	300	600	900
$\nu_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	2,80	2,45	2,33	1,67	1,46	1,28

Решение:

Определяем графически по экспериментальным данным время половинной коагуляции и константу скорости коагуляции. Для этого строим график зависимости:

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

По координатам двух точек на прямой определяем тангенс угла наклона, который и будет равен константе скорости быстрой коагуляции:

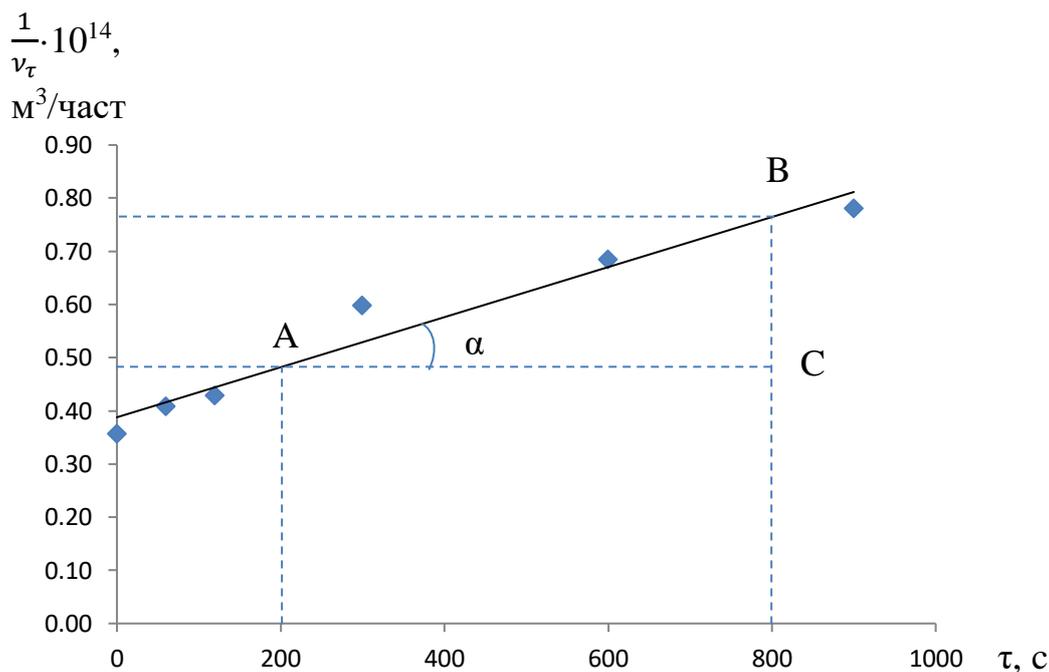
$$K_{\text{эксп}} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{(0,77-0,49) \cdot 10^{-14}}{800-200} = 4,67 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Тогда легко рассчитать время половинной коагуляции:

$$\theta_{\text{эксп}} = \frac{1}{K \cdot v_0} = \frac{1}{4,67 \cdot 10^{-18} \cdot 5,22 \cdot 10^{14}} = 410,2 \text{ с}.$$

Далее считаем по теоретическим формулам константу скорости коагуляции и время половинной коагуляции:

$$K_{\text{теор}} = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 291}{3 \cdot 1,06 \cdot 10^{-3}} = 5,05 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$



$$\theta_{\text{теор}} = \frac{1}{K_{\text{теор}} \cdot v_0} = \frac{1}{5,03 \cdot 10^{-18} \cdot 5,22 \cdot 10^{14}} = 379,2 \text{ с}.$$

Сравниваем экспериментальные и теоретические значения. Если они близки, то данные подчиняются теории быстрой коагуляции. В нашем случае $K_{\text{эксп}} \approx K_{\text{теор}}$ и $\theta_{\text{эксп}} \approx \theta_{\text{теор}}$. Следовательно, данные подчиняются теории быстрой коагуляции.

Пример 3. Начальное число частиц золя v_0 составляет $3 \cdot 10^8$ частиц. Время половинной коагуляции $\theta = 300$ с. Рассчитайте общее число частиц v через: 50; 100; 150; 250 и 400 с после начала коагуляции. Постройте график изменения общего числа частиц от времени коагуляции в координатах $v=f(t)$. Во сколько раз изменится общее число частиц за указанные выше промежутки времени?

Решение:

Определяем общее число частиц по уравнению (10.30):

$$v = v_0 \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\theta}} = \frac{v_0 \cdot \theta}{\theta + \tau}.$$

$$v_{50\text{с}} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 300}{300 + 50} = 2,57 \cdot 10^8 \text{ частиц},$$

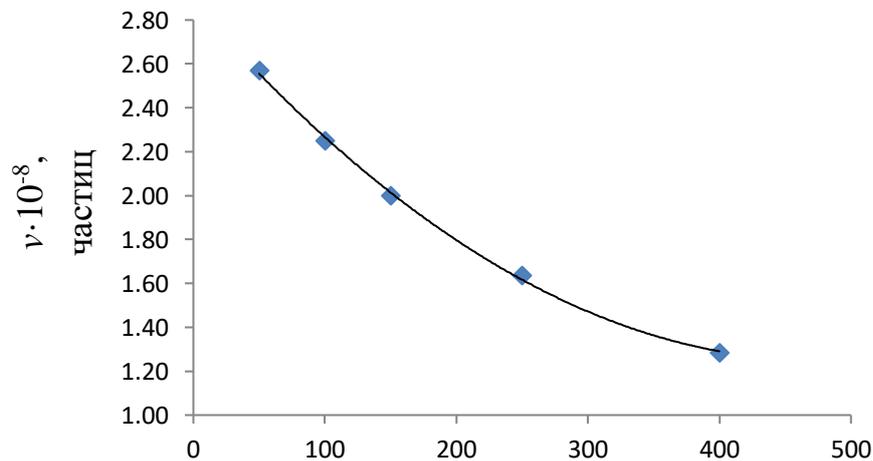
$$v_{100\text{с}} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 300}{300 + 100} = 2,25 \cdot 10^8 \text{ частиц},$$

$$v_{150\text{с}} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 300}{300 + 150} = 2,00 \cdot 10^8 \text{ частиц},$$

$$v_{250\text{с}} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 300}{300 + 250} = 1,64 \cdot 10^8 \text{ частиц},$$

$$v_{400\text{с}} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 300}{300 + 400} = 1,29 \cdot 10^8 \text{ частиц}.$$

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



Рассчитываем, во сколько раз изменится число частиц в системе по истечении времени:

$$\frac{v_0}{v_{50\text{с}}} = \frac{3 \cdot 10^8}{2,57 \cdot 10^8} = 1,17 \text{ раз}, \quad \frac{v_0}{v_{100\text{с}}} = \frac{3 \cdot 10^8}{2,25 \cdot 10^8} = 1,33 \text{ раз},$$

$$\frac{v_0}{v_{150\text{с}}} = \frac{3 \cdot 10^8}{2,00 \cdot 10^8} = 1,50 \text{ раз}, \quad \frac{v_0}{v_{250\text{с}}} = \frac{3 \cdot 10^8}{1,64 \cdot 10^8} = 1,83 \text{ раз},$$

$$\frac{v_0}{v_{400\text{с}}} = \frac{3 \cdot 10^8}{1,29 \cdot 10^8} = 2,33 \text{ раз}.$$

Пример 4. Показать, что экспериментальные данные о распределении числа частиц (v) в вертикальном столбе жидкости подчиняются теоретическому закону Лапласа – Перрена о распределении частиц по высоте.

h, мкм	0	5	15	30	45	60
v	8	12	27	89	300	1000

Решение:

Используем выражение гипсометрического закона распределения частиц:

$$\ln\left(\frac{v_0}{v}\right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)}{kT} gh.$$

Экспериментальные данные будут подчиняться закону Лапласа-Перрена, если:

$$\frac{\ln\left(\frac{v_0}{v}\right)}{h} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)}{kT} g \approx const.$$

Найдем эти константы для имеющихся экспериментальных данных (рассчитано первое значение) и внесем их в таблицу:

$$const_1 = \frac{\ln\left(\frac{v_0}{v}\right)}{h} = \frac{\ln\left(\frac{8}{12}\right)}{5} = -0,081.$$

h, мкм	0	5	15	30	45	60
v	8	12	27	89	300	1000
$const = \frac{\ln\left(\frac{v_0}{v}\right)}{h}$		-0,081	-0,081	-0,080	-0,081	-0,080

Поскольку величина $\frac{\ln\left(\frac{v_0}{v}\right)}{h}$ постоянна, то экспериментальные данные подчиняются уравнению Лапласа-Перрена.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитать размер частиц пигмента кубового желтого в воде, если время их оседания в центробежном поле составило 180 с при следующих условиях: исходный уровень $h_1=0,04$ м, конечный уровень $h_2=0,09$ м, плотность дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно $\rho_0=1 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho=1,3 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta=1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, частота вращения центрифуги $n=2000$ об/мин. *Ответ: 0,37 мкм.*
2. Рассчитать размер частиц AgCl в ацетоне, если время их оседания в центрифуге составило 8 мин при следующих условиях: исходный уровень $h_1=0,05$ м, конечный уровень $h_2=0,10$ м, плотность дисперсионной среды

и дисперсной фазы соответственно $\rho_0=0,79 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho=5,6 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta=0,33 \cdot 10^{-3}$ Па·с, частота вращения центрифуги $n=1800$ об/мин. *Ответ: 0,11 мкм.*

3. Рассчитать время оседания частиц Al_2O_3 радиусом $r=1 \cdot 10^{-7}$ м в центробежном поле при следующих условиях: исходный уровень $h_1=0,05$ м, конечный уровень $h_2=0,12$ м, плотность дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно $\rho_0=1 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho=3,9 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta=1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, частота вращения центрифуги $n=1800$ об/мин. *Ответ: 64 мин.*

4. Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызвать оседание коллоидных частиц $AgCl$ радиусом $r=0,02$ мкм в водной среде при следующих условиях: плотность дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно $\rho_0=1 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho=5,6 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta=1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура $T=300$ К. *Ответ: 369g.*

5. Рассчитать молекулярную массу полиамида в крезоле, пользуясь зависимостью константы седиментации S от концентрации раствора C , полученной методом центрифугирования:

C , кг/м ³	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
S	0,526	0,444	0,426	0,376	0,325	0,283

Константы $K=8,7 \cdot 10^{-3}$ и $b=0,45$. *Ответ: ~11400 г/моль.*

6. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота с исходной концентрацией $\nu_0 = 2,7 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 290,4 К, вязкости дисперсионной среды $\eta= 1,073 \cdot 10^{-3}$ Па·с; определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

τ , с	0	60	120	420	600	900
$\nu_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$, част/м ³	2,7	2,34	2,25	1,69	1,47	1,36

7. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции гидрозоля золота с исходной концентрацией $\nu_0 = 5,22 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 291 К, вязкости дисперсионной среды $\eta= 1,06 \cdot 10^{-3}$ Па·с; определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

τ , с	0	60	120	180	420	600
$\nu_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$, част/м ³	5,22	4,35	3,63	3,38	2,31	1,95

8. По опытным суспензии глины золота с исходной концентрацией $\nu_0 = 50 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 287 К, вязкости дисперсионной среды $\eta= 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	120	330	450	570	1260
$\nu_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	7,1	5,7	5,0	4,0	2,9	1,0

9. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции суспензии каолина с исходной концентрацией $\nu_0 = 5 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 289 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

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

10. По опытным данным проверьте теорию быстрой коагуляции суспензии каолина с исходной концентрацией $\nu_0 = 8,9 \cdot 10^{14}$ част/м³ при температуре 290 К, вязкости дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; определите время половинной коагуляции и константы коагуляции.

$\tau, \text{с}$	0	90	150	210	270	330
$\nu_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{част/м}^3$	8,9	6,51	5,12	4,40	3,65	3,20

11. Во сколько раз уменьшится суммарное число частиц глины в воде через 10, 50 и 200 с после начала коагуляции? Время половинной коагуляции $\theta = 100$ с. *Ответ: 1,1; 1,5; 3 раза.*
12. Во сколько раз уменьшится суммарное число частиц золя золота через 1, 10 и 100 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц составляет 40 нм, концентрация $25 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, плотность частиц $19,32$ г/см³, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Константа быстрой коагуляции равна $K = 1,1 \cdot 10^{-17}$ м³/с. *Ответ: 1,05; 1,53; 6,31 раз.*
13. Во сколько раз уменьшится суммарное число частиц золя серебра через 2, 10 и 50 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц составляет 55 нм, концентрация $50 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, плотность частиц $10,49$ г/см³, вязкость среды $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Константа быстрой коагуляции равна $K = 9,5 \cdot 10^{-18}$ м³/с. *Ответ: 1,13; 1,65; 4,25 раз.*
14. Во сколько раз уменьшится суммарное число взвешенных частиц в сточных водах гидролизного завода при очистке через 50, 100 и 300 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц составляет 250 нм, концентрация 800 г/м³, плотность частиц $2,4$ г/см³, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Константа быстрой коагуляции равна $K = 1,2 \cdot 10^{-17}$ м³/с. *Ответ: 6,24; 11,48; 32,45 раз.*
15. Во сколько раз уменьшится суммарное число частиц дыма через 20, 50 и 150 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц составляет 30 нм, концентрация $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, плотность частиц $2,0$ г/см³, вязкость среды

$0,185 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Константа быстрой коагуляции равна $K=6 \cdot 10^{-17}$ м³/с.
 Ответ: 8,96; 20,90; 60,71 раз.

16. В задачах 16-20 определить, подчиняются ли экспериментальные данные о распределении числа частиц (v) в вертикальном столбе жидкости теоретическому закону Лапласа – Перрена.

16	h, мкм	0	10	20	30	45	80
	v	5	12	29	69	257	5503
17	h, мкм	0	5	8	12	18	30
	v	3	7	11	23	63	484
18	h, мкм	0	20	40	50	75	100
	v	7	13	24	32	71	155
19	h, мкм	0	5	8	12	18	30
	v	10	13	15	19	26	48
20	h, мкм	0	15	25	50	65	80
	v	15	20	24	39	52	70

21. В задачах 21-30 расположить электролиты в порядке увеличения порога коагуляции золя, полученного в результате реакции обмена при смешении равных объемов растворов А и В разных концентраций.

№	Раствор А	Раствор В	Электролиты
21	0,01М Mg(OH) ₂	0,005М Н ₃ РO ₄	Na ₂ SO ₄ , MgSiO ₃ , AlCl ₃
22	0,005М Mg(OH) ₂	0,01М Н ₃ РO ₄	K ₂ SO ₄ , BaCl ₂ , Al(NO ₃) ₃
23	0,004М AgNO ₃	0,008М НBr	Ba(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄ , AlCl ₃
24	0,005М Fe(NO ₃) ₂	0,008М KOH	K ₂ SO ₄ , MgCl ₂ , Na ₃ PO ₄
25	0,003М FeCl ₃	0,001М NaOH	Al(NO ₃) ₃ , NiSO ₄ , K ₃ PO ₄
26	0,0001М AgNO ₃	0,0008М KJ	LiCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ S
27	0,0007М AgNO ₃	0,0001М KBr	Ca(NO ₂) ₃ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ SiO ₃
28	0,001М Pb(NO ₃) ₂	0,003М KJ	BaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄
29	0,002М Pb(NO ₃) ₂	0,001М KJ	Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂ , NaCSN
30	0,001М Pb(NO ₃) ₂	0,0005М H ₂ S	(NH ₄) ₃ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , AlCl ₃

ТЕСТ

- Укажите фактор, увеличивающий седиментационную устойчивость суспензий:
 - повышение температуры;
 - уменьшение вязкости дисперсионной среды;
 - увеличение дисперсности частиц дисперсной фазы;
 - уменьшение дисперсности частиц дисперсной фазы.

2. Укажите название минимальной концентрации электролита-коагулятора, вызывающей явную коагуляцию коллоидного раствора:
 - (a) предел коагуляции;
 - (b) критическая концентрация мицеллообразования;
 - (c) коагулирующая способность;
 - (d) порог коагуляции.
3. В соответствии с правилом Шульце-Гарди (Дерягина) коагуляцию коллоидного раствора вызывают те ионы электролита, знак заряда которых противоположен знаку заряда...:
 - (a) гранулы;
 - (b) ядра мицеллы;
 - (c) противоионов;
 - (d) мицеллы.
4. К видам устойчивости гетерогенных дисперсных систем не относится:
 - (a) термодинамическая;
 - (b) агрегативная;
 - (c) седиментационная;
 - (d) электрическая.
5. Термодинамически устойчивыми ГДС являются:
 - (a) лиофильные;
 - (b) лиофобные;
 - (c) мелкодисперсные;
 - (d) крупнодисперсные.
6. Лيوфильными ГДС являются системы, в которых:
 - (a) происходит самопроизвольное диспергирование;
 - (b) межфазные взаимодействия превышают внутрифазные;
 - (c) требуется затрата энергии при их получении;
 - (d) межфазное поверхностное натяжение выше поверхностного натяжения отдельных фаз.
7. Леофобными ГДС являются системы, в которых:
 - (a) межфазное поверхностное натяжение ниже поверхностного натяжения отдельных фаз;
 - (b) межфазные адгезионные взаимодействия превышают внутрифазные когезионные;
 - (c) не требуется затрата энергии при их получении;
 - (d) межфазное поверхностное натяжение выше поверхностного натяжения отдельных фаз.

8. Причиной термодинамической неустойчивости лиофобных дисперсных систем является:
- высокое межфазное поверхностное натяжение;
 - высокая дисперсность;
 - низкая дисперсность;
 - сильная адгезия между дисперсионной средой и частицами дисперсной фазы.
9. Повысить агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем можно путем:
- создания ДЭС;
 - введения ПАВ;
 - большей диспергации частиц дисперсной фазы;
 - понижения температуры.
10. Седиментационно-диффузионное равновесие наблюдается в случае, когда:
- $i_{\text{сед}} > i_{\text{диф}}$;
 - $i_{\text{сед}} < i_{\text{диф}}$;
 - $i_{\text{сед}} \approx i_{\text{диф}}$;
 - $i_{\text{сед}} > 1$.
11. Мерой седиментационной устойчивости ГДС является:
- гипсометрическая высота, на которой концентрация частиц дисперсной фазы уменьшается в 2,71 раз;
 - величина ζ -потенциала;
 - величина константы седиментации;
 - величина седиментационного потока.
12. Формулой $r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_0)\tau}}$ для оценки радиуса частиц ГДС в результате седиментационного анализа нельзя, если:
- частицы имеют сферическую форму;
 - частицы движутся турбулентно;
 - агрегируются;
 - химически инертны к среде.
13. Максимум на дифференциальной кривой распределения частиц по размерам, полученной в результате седиментационного анализа, позволяет оценить:
- относительное содержание фракций;
 - величину наиболее вероятного эквивалентного радиуса частиц дисперсной фазы;

- (c) количество фракций;
(d) массу частиц, осевших к определенному моменту.
14. Седиментационная устойчивость может быть повышена:
(a) при понижении температуры;
(b) при увеличении размеров частиц дисперсной фазы;
(c) при увеличении плотности дисперсионной среды;
(d) при увеличении плотности дисперсной фазы.
15. Площадь под дифференциальной кривой седиментации характеризует:
(a) общую массу частиц;
(b) процентное содержание отдельных фракций;
(c) общее количество всех размеров;
(d) число фракций.
16. По теории Смолуховского при быстрой коагуляции суммарная численная концентрация частиц различного порядка зависит от времени согласно уравнению $v_{\tau} = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}$. Что такое параметр θ ?
(a) время полной коагуляции;
(b) время половинной коагуляции;
(c) время оседания, за которое число частиц уменьшается в e раз;
(d) время скрытой коагуляции.
17. От каких факторов зависит константа быстрой коагуляции?
(a) от температуры;
(b) от плотности частиц;
(c) от вязкости;
(d) от диэлектрической проницаемости дисперсионной среды.
18. Что такое изотермическая перегонка?
(a) слияние частиц эмульсии;
(b) образование геля;
(c) перенос вещества от мелких частиц к крупным;
(d) образование агрегатов из частиц дисперсной фазы под действием различных факторов.
19. При быстрой коагуляции:
(a) все столкновения частиц заканчиваются их оседанием;
(b) все столкновения частиц заканчиваются их слипанием;
(c) все столкновения частиц заканчиваются их всплытием на межфазную поверхность;
(d) половина столкновений частиц заканчиваются их оседанием.

20. Взаимная коагуляция золь происходит, если:
- (a) их гранулы противоположно заряжены;
 - (b) их гранулы одинаково заряжены;
 - (c) прилить несколько электролитов;
 - (d) их противоионы одинаково заряжены.
21. Суть коллоидной защиты заключается в:
- (a) добавлении к золю биополимеров;
 - (b) добавлении к золю электролитов;
 - (c) добавлении к золю ПАВ;
 - (d) добавлении к золю неэлектролитов.
22. Порог быстрой коагуляции – это концентрация электролита, при которой:
- (a) все столкновения частиц являются результативными;
 - (b) исчезает потенциальный барьер при взаимодействии частиц;
 - (c) часть столкновений частиц являются результативными;
 - (d) присутствует минимальный потенциальный барьер при взаимодействии частиц.
23. Концентрация электролита, при которой величина ζ -потенциала мицеллы становится равной нулю соответствует области:
- (a) скрытой коагуляции;
 - (b) медленной коагуляции;
 - (c) быстрой коагуляции;
 - (d) явной коагуляции.
24. Одним из нормативов общего анализа крови является СОЭ (скорость оседания эритроцитов). Он основан на явлении:
- (a) адсорбции;
 - (b) адгезии;
 - (c) коагуляции;
 - (d) седиментации.
25. Если время половинной коагуляции возрастает в 2 раза, то константа быстрой коагуляции:
- (a) возрастает в 2 раза;
 - (b) уменьшается в 2 раза;
 - (c) возрастает в 4 раза;
 - (d) не изменяется.
26. Что такое расклинивающее давление?
- (a) избыточное давление Лапласа;

- (b) избыточное давление, возникающее в поверхностных слоях при их перекрытии;
 - (c) гидростатическое давление столба жидкости;
 - (d) двумерное давление монослоя ПАВ.
27. К составляющим расклинивающего давления не относится:
- (a) электростатическая;
 - (b) молекулярная;
 - (c) механическая;
 - (d) ионная.
28. Структурная составляющая расклинивающего давления обусловлена:
- (a) существованием на поверхности частиц ДЭС;
 - (b) образованием граничных слоев растворителя;
 - (c) силами Ван-дер-Ваальсовского притяжения;
 - (d) образованием структурированных областей из частиц в пространстве.
29. Теория ДЛФО позволяет рассчитать следующие составляющие расклинивающего давления:
- (a) электростатическую;
 - (b) адсорбционную;
 - (c) структурную;
 - (d) молекулярную.
30. Теория ДЛФО учитывает следующие взаимодействия при расчете энергии притяжения двух одинаковых частиц:
- (a) электростатическое;
 - (b) ориентационное;
 - (c) индукционное;
 - (d) дисперсионное.

11. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

11.1. Рассеяние света в коллоидных системах

Дифракционное рассеяние света впервые было замечено М.В. Ломоносовым. Позднее, в 1957 г., это явление наблюдал Фарадей, который исследовал золи золота, однако более подробно это явление было описано Тиндалем в 1868 г. Рассеяние света особенно заметно при его фокусировке внутри коллоидной системы, когда образуется светящийся конус (конус Тиндаля). Нечто похожее можно наблюдать в кинотеатре, когда

видны частицы пыли в луче света от кинопроектора. К оптическим свойствам ГДС относят: конус Фарадея-Тиндаля; опалесценцию (некоторая мутность раствора при рассмотрении его в отраженном свете); дихроизм (явление, состоящее в различном поглощении веществом света в зависимости от его поляризации). Эти оптические явления обусловлены природой вещества и степенью его дисперсности. Например, окраска драгоценных камней зависит от химической природы самого минерала, а также механических примесей, носителей так называемых хромофоров, рассеянных в данном минерале. В частности, бесцветный корунд, состоящий из чистой окиси алюминия, окрашивается хромом в темно-красный цвет рубина, а железо и титан окрашивают его в синий цвет сапфира. Также можно увидеть, что грубодисперсные золи золота имеют фиолетовую окраску, более мелкодисперсные – красную, а очень высокодисперсные золи – зеленую и желтую.

В совершенно однородной системе свет не должен рассеиваться. При длине волны λ , большей, чем размер неоднородностей, волновые колебания распространяются по направлениям – каждая точка неоднородностей – центр колебания. Так возникает рассеивание света во все стороны. При малом размере неоднородностей, когда размер частиц меньше длины волны падающего света, лучи не могут отражаться от таких частиц, и они невидимы даже в самые сильные оптические микроскопы. Т.е., светорассеяние наблюдается только тогда, когда длина световой волны больше размера частицы дисперсной фазы. Светорассеяние в коллоидных системах вызвано явлением дифракции, благодаря чему лучи света огибают коллоидные частицы и изменяют свое направление, рассеиваясь во все стороны. Интенсивность или яркость рассеянного в результате дифракции луча, проходящего через коллоидную систему, зависит от количества и размеров частиц, а также от длины волны падающего света.

Теория светорассеивания для сферических, непоглощающих свет частиц была развита Рэлеем. Согласно электромагнитной теории им была установлена зависимость, согласно которой интенсивность рассеянного света $I_p \sim 1/\lambda^4$, (для случая если $d \leq 0,1\lambda$). Когда частицы становятся очень большими, светорассеяние подчиняется другим законам $1/\lambda^x$ (где $x=0-3$), а затем переходит в отражение, которое не зависит от длины волны.

Согласно теории Рэля, предположим, что частицы находятся в системе настолько далеко друг от друга, что вторичным рассеянием можно пренебречь, тогда интенсивность рассеянного света I_p будет

пропорциональна числу частиц в единице объема v . Тогда формула Релея в конечном итоге выглядит:

$$I_p = I_o \left[F \frac{vV^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (11.1)$$

где $F = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$ - коэффициент, учитывающий оптические свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы; v - число частиц в единице объема; V - объем дисперсных частиц; I_o - интенсивность падающего света; R - расстояние до частицы; n_0 - показатель преломления среды; n_1 - показатель преломления частицы; θ - угол падения света.

Анализ этого уравнения показывает, что:

1) интенсивность рассеянного света пропорциональна интенсивности падающего света;

2) интенсивность рассеянного света резко возрастает с увеличением разности в показателях преломления. Поэтому для зелей велико и их светорассеяние;

3) интенсивность светорассеяния пропорциональна весовой концентрации частиц, что можно использовать для определения концентрации дисперсной фазы.

4) величина I_p пропорциональна квадрату объема частиц V и может быть использована для определения размеров частиц. Но линейный характер этой зависимости сохраняется лишь в области малых размеров частиц. При увеличении частиц до размеров, сопоставимых или превышающих длину световой волны, светорассеяние переходит в отражение света и интенсивность рассеяния уменьшается. Поэтому зависимость $I_p = f(V)$ имеет максимум. Линейность зависимости $I_p = f(V)$ сохраняется лишь вначале до максимума при $2\pi r / \lambda < 0,3$ или $r < \lambda / 20$. Для видимой части спектра это условие соответствует размеру частиц дисперсной фазы $r < (2-4) \cdot 10^{-6}$ см, что как раз соответствует системам коллоидной степени дисперсности.

5) Интенсивность светорассеяния обратно пропорциональна λ^4 , т.е. что при прохождении белого света преимущественно должны рассеиваться наиболее короткие волны синей и фиолетовой части спектра.

При измерении интенсивности рассеянного света одного и того же раствора ГДС, но при разной длине волны падающего излучения, получим:

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{\lambda_2^4}{\lambda_1^4}. \quad (11.2)$$

Принимая одинаковые условия рассеяния света: $\theta, \lambda, n, n_0, R - \text{const}$, можно написать:

$$I_p = I_0 K \nu V^2 \text{ или } I_p = I_0 K C V, \quad (11.3)$$

где K – константа, зависящая от природы вещества; C – концентрация дисперсной фазы.

Таким образом, возможно определение концентрации дисперсной системы, числа частиц и их размера.

11.2. Оптические методы исследования коллоидных систем

Метод исследования дисперсных систем, основанный на измерении интенсивности светорассеивания, называется нефелометрия (приборы – нефелометры, мутнометры). Работа нефелометра основана на сравнении интенсивности света, рассеянного исследуемым золем с интенсивностью света, рассеянного стандартным золем. Для проведения расчетных определений пользуются формулой Рэлея:

- при $V = \text{const}$ $\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{C_1}{C_2}$ – можно определять концентрацию дисперсной фазы,

- при $C = \text{const}$ $\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3}$ – можно определять размер частиц дисперсной фазы.

Можно также определять молекулярную массу биополимеров:

$$I_p = I_0 K C V = I_0 K C \frac{m}{\rho} = I_0 K C \frac{M}{N_A \rho}. \quad (11.4)$$

Уравнение Рэлея выведено для неокрашенных золей, т. е. не поглощающих свет. Однако многие коллоидные растворы имеют определенную окраску. Оптические свойства коллоидных растворов можно характеризовать по изменению интенсивности света при прохождении через систему. Для реализации такого метода исследования можно использовать обычные фотоколориметры. Метод называется турбидиметрия.

Интенсивности падающего и прошедшего через дисперсную систему света связаны по закону Бугера-Ламберта-Бера для поглощения света молекулярными растворами:

$$I_{\text{погл.}} = I_0 e^{-\epsilon l C}, \quad (11.5)$$

где l – толщина поглощающего слоя; ε – молярный коэффициент поглощения, C – концентрация дисперсной фазы.

Сделаем небольшие преобразования:

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{погл.}}} = \varepsilon l C = A \text{ – оптическая плотность или экстинкция.}$$

Если принять рассеянный свет как фиктивно поглощенный в бесцветном растворе, то это позволяет оценить мутность коллоидного раствора, применяя закон, аналогичный закону Бугера-Ламберта-Бера.

Из уравнения Релея можно выразить величину экстинкции как $\varepsilon = \frac{KV}{\lambda^4}$.

Отсюда для разных золь получим:

$$\text{- при } C = \text{const} \quad \frac{A_1}{A_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3},$$

$$\text{- при } V = \text{const} \quad \frac{A_1}{A_2} = \frac{v_1}{v_2}.$$

Т.е. это позволяет определять размеры частиц и их концентрацию по оптической плотности системы методом сравнения со стандартными системами с помощью фотоэлектроколориметра.

Для бесцветных или белых золь Геллер установил зависимость общего вида между оптической плотностью A и длиной волны падающего света λ :

$$A = K \cdot \lambda^{-\alpha}, \quad (11.6)$$

где λ – длина волны падающего света, м; α – коэффициент, величина которого меняется в соответствии с диаметром частиц; K – константа.

Указанная зависимость Геллера имеет большое практическое значение, поскольку позволяет по экспериментально определенным величинам A при нескольких значениях λ определить размеры частиц золь. Для этого строят прямую линию в координатах $\lg A = f(\lg \lambda)$; тангенс угла наклона этой прямой равен коэффициенту α . Далее по калибровочной кривой Геллера, построенной в координатах $\alpha = f(d)$, находят средний диаметр частиц исследуемой системы. Кроме того, показатель α можно определить также по методу Теорелла: пользуясь двумя светофильтрами, получают два значения A для двух длин волн. Затем пользуясь соотношением:

$$\frac{A_1}{A_2} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^\alpha, \quad (11.7)$$

находят величину α , а затем определяют размер частиц.

Отметим, что турбидиметрический метод имеет небольшую точность, поскольку интенсивность рассеяния определяется по разности двух больших значений интенсивностей падающего и проходящего света. Поэтому метод применяется для зольей, отличающихся сравнительно высокой мутностью.

Еще одним методом исследования коллоидных систем, работающим на основе явления рассеивания света частицами дисперсной фазы, является ультрамикроскопия. Ультрамикроскопия от обычной микроскопии отличается тем, что исследуемый объект (дисперсная система) освещается сбоку мощным потоком света. С помощью обычного микроскопа наблюдается свет, рассеянный отдельными частицами, взвешенными в среде с другим показателем преломления. В принципе работа сводится к наблюдению конуса Тиндаля под микроскопом. В связи с более высокой интенсивностью падающего света по сравнению с интенсивностью рассеянных лучей, главным условием наблюдения частиц в микроскопе является отсутствие распространения падающего света в направлении рассеянных лучей. Если даже диаметр частиц будет намного меньше разрешающей силы объектива микроскопа, они будут казаться светящимися точками на темном фоне.

Кажущийся диаметр частицы определяется по сумме ее действительного диаметра и разрешающей силы микроскопа. Применение ультрамикроскопа позволяет наблюдать движение частиц, подсчитывать их число и определять их размер диаметром до 2-3 нм. Кроме среднего размера частиц можно получить представление о форме частиц, например, если частицы в темном поле мерцают, это признак их анизодиаметричности.

Чувствительность ультрамикроскопии зависит от интенсивности падающего света и от длины волны, но она ограничена другими факторами, например, опасностью сильного нагревания и разложения образцов. Тем не менее, ультрамикроскопия может быть использована для исследования любых дисперсных систем независимо от агрегатного состояния фаз.

При ультрамикроскопии необходимо учитывать следующие факторы:

1. Золь должен быть достаточно разбавленным, чтобы частицы не сливались друг с другом.
2. Частицы не должны быть слишком малы или велики.
3. Коэффициент преломления дисперсной фазы должен сильно отличаться от коэффициента преломления дисперсионной среды.

В ходе анализа подсчитывают число частиц n в выделенном объеме золя V . Тогда масса частиц дисперсной фазы составит:

$$m=C \cdot V, \quad (11.8)$$

C – массовая концентрация дисперсной фазы, кг/м³.

Масса одной частицы будет:

$$m_0 = \frac{C \cdot V}{n}. \quad (11.9)$$

Зная плотность частиц дисперсной фазы, объем одной частицы составит:

$$V_0 = \frac{C \cdot V}{n \cdot \rho}, \quad (11.10)$$

Если частица сферическая, то несложно определить ее радиус:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C \cdot V}{4\pi \cdot n \cdot \rho}}. \quad (11.11)$$

Если частица имеет кубическую форму, то определяется размер ее ребра:

$$l = \sqrt[3]{\frac{C \cdot V}{n \cdot \rho}}. \quad (11.12)$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. При ультрамикроскопическом исследовании гидрозоль золота в кювете площадью $5 \cdot 10^{-8}$ м² и глубиной пучка света $1 \cdot 10^{-5}$ м подсчитано 4 частицы. Рассчитайте размер радиус частицы, если их форма сферическая. Массовая концентрация золя составляет $3,5 \cdot 10^{-5}$ кг/м³, плотность золота 19,3 т/м³.

Решение:

Рассчитаем объем раствора в поле зрения микроскопа:

$$V = S \cdot h = 5 \cdot 10^{-8} \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3.$$

Средний радиус частиц золя вычислим по уравнению:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot C \cdot V}{4\pi \cdot n \cdot \rho}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3,5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-13}}{4 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 19,3 \cdot 10^3}} = 3,78 \cdot 10^{-8} \text{ м или } 37,8 \text{ нм}.$$

Пример 2. Определите процент прохождения лучей света через коллоидный раствор серы. Концентрация золя 0,5% и толщина слоя 10^{-4} м³. Коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 10550$.

Решение:

Для вычисления отношения интенсивностей падающего и прошедшего через раствор света используем уравнение Бугера – Ламберта – Бера в логарифмической форме:

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{погл.}}} = \varepsilon l C = 10550 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 = 0,5275 \text{ или } \frac{I_0}{I_{\text{погл.}}} = 1,69.$$

Если принять интенсивность падающего света за 100 %, то интенсивность поглощенного света составит $I_{\text{погл.}} = 59\%$, соответственно процент прохождения лучей света будет $100\% - 59\% = 41\%$.

Пример 3. Сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензина ($n_1 = 1,50$) в воде и сероуглерода ($n_2 = 1,63$) в воде. Показатель преломления воды $n_0 = 1,33$.

Решение:

Для двух эмульсий отношение интенсивностей рассеянного света можно определить по формуле:

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_2^2 + 2n_0^2}{n_2^2 - n_0^2} \right)^2 = \left(\frac{1,5^2 - 1,33^2}{1,5^2 + 2 \cdot 1,33^2} \right)^2 \cdot \left(\frac{1,63^2 + 2 \cdot 1,33^2}{1,63^2 - 1,33^2} \right)^2 = 0,58.$$

Можно видеть, что различия в величине показателя преломления бензина

и сероуглерода не превышают даже 10%, а интенсивности рассеянного света эмульсий этих веществ с водой отличаются почти в два раза.

Пример 4. Построить калибровочную кривую Геллера в координатах $\alpha = f(d)$ по следующим данным для частиц полистирольного латекса:

d, нм	77,0	88,0	95,0	106,7	111,0	119,0	132,0	139,0
α	3,92	3,64	3,54	3,30	3,23	3,04	2,82	2,72

Затем, исходя из значений оптической плотности $D_1 = 0,023$; $D_2 = 0,135$, для следующих значений длин волн: $\lambda_1 = 680$ нм; $\lambda_2 = 420$ нм, определить средний радиус частиц бесцветного полистирольного латекса.

Решение:

Сначала построим по представленным данным калибровочную кривую Геллера в координатах $\alpha = f(d)$.

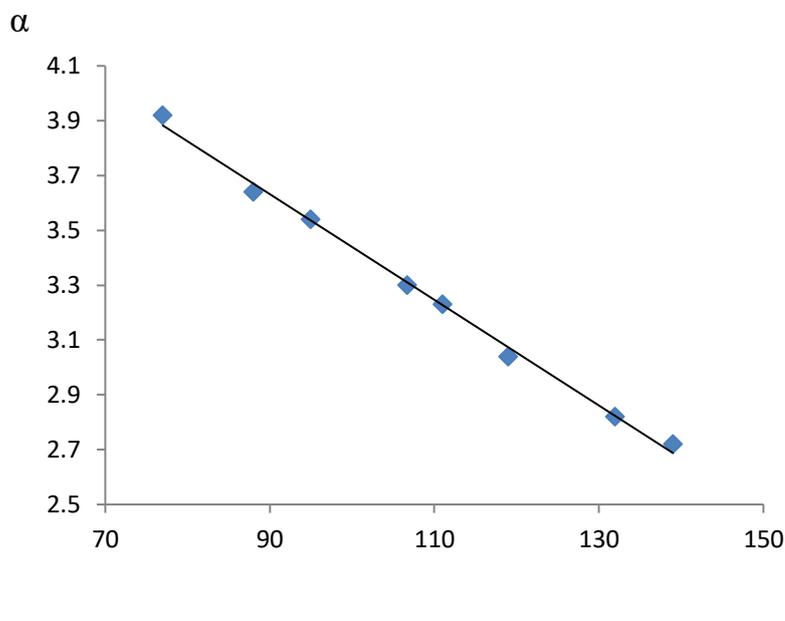
Затем используем метод Теорелла:

$$\frac{A_1}{A_2} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^\alpha, \lg \frac{A_1}{A_2} = \alpha \cdot \lg \frac{\lambda_2}{\lambda_1}.$$

Отсюда:

$$\alpha = \frac{\lg \frac{A_1}{A_2}}{\lg \frac{\lambda_2}{\lambda_1}} = \frac{\lg \frac{0,023}{0,135}}{\lg \frac{420}{680}} = 3,67.$$

По построенному выше калибровочному графику Геллера, зная величину α , определяем, что диаметр частиц составляет 88 нм, следовательно, радиус – 44 нм.



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- Используя уравнение Рэля, сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензина ($n_1=1,38$) в воде и тетралина ($n_2=1,54$) в воде. Показатель преломления воды $n_0=1,33$. *Ответ: $I_1/I_2=16,8$.*
- По уравнению Рэля сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями сероуглерода в воде с равными и концентрациями, но различными радиусами частиц: $r_1 = 50$ нм и $r_2 = 75$ нм. *Ответ: $I_1/I_2=0,3$.*
- Сравните интенсивности светорассеяния эмульсий бензина ($n_1=1,38$) в воде ($n_0=1,33$) и сероуглерода ($n_2=1,63$) в воде при 293 К. Размер частиц и концентрации эмульсий одинаковы. *Ответ: $I_1/I_2=33,1$.*
- Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим светом ($\lambda_1 = 410$ нм) или красным светом ($\lambda_2 = 630$ нм). Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэля, и интенсивности падающих монохроматических пучков света равны. *Ответ: $I_1/I_2=5,6$.*
- С помощью нефелометра сравнивают светорассеяние стандартного и исследуемого гидрозоль мастики равных концентраций. Интенсивности

рассеянных световых потоков одинаковы при высоте освещенной части исследуемого золя $h_1=5$ мм и высоте стандартного золя $h_2=21$ мм. Средний радиус частиц стандартного золя 120 нм. Рассчитайте радиус частиц исследуемого золя. *Ответ: 312 нм.*

6. С помощью уравнения Рэлея рассчитайте, во сколько раз интенсивность рассеянного света дисперсной системы больше при освещении светом с длиной волны $\lambda_1 = 310$ нм или длиной волны $\lambda_2 = 490$ нм. *Ответ: $I_1/I_2=6,2$.*
7. С помощью уравнения Рэлея рассчитайте, во сколько раз интенсивность рассеянного света дисперсной системы больше при освещении светом с длиной волны $\lambda_1= 360$ нм или длиной волны $\lambda_2= 510$ нм. *Ответ: $I_1/I_2=4$.*
8. Определите процент прохождения лучей света через коллоидный раствор гидроксида железа. Концентрация золя 0,4 % и толщина слоя 10^{-3} м³. Коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 8570$. *Ответ: 96,75 %.*
9. Определите процент прохождения лучей света через коллоидный раствор гидроксида железа. Концентрация золя 0,1 % и толщина слоя $2,5 \cdot 10^{-3}$ м³. Коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 9500$. *Ответ: 90,7 %.*
10. Определите процент прохождения лучей света через коллоидный раствор гидроксида железа. Концентрация золя 0,25 % и толщина слоя $3,5 \cdot 10^{-4}$ м³. Коэффициент поглощения равен $\varepsilon = 7250$. *Ответ: 47 %.*

Задачи 11-20: При ультрамикроскопическом исследовании гидрозоля металла в кювете площадью S м² и глубиной пучка света h м подсчитано N частицы. Рассчитайте размер (длину ребра или радиус) частицы, если их форма известна (кубическая или сферическая). Массовая концентрация золя металла равна C кг/м³, плотность металла составляет ρ кг/м³.

№	Металл	$S \cdot 10^{12}$, м ²	$h \cdot 10^4$, м	N, частиц	Форма	C, кг/м ³	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	<i>Ответ:</i> r (l), мкм
11	Серебро	5,4	2,5	2	сфера	0,020	10,5	0,67
12	Золото	10	2	35	куб	0,0005	19,3	0,11
13	Палладий	0,5	0,3	3	сфера	0,058	12,0	0,18
14	Железо	6,0	1,5	3	куб	0,085	7,9	1,48
15	Медь	7,0	5,4	10	сфера	0,0025	8,9	0,29
16	Кадмий	8,5	10	12	куб	0,028	8,7	1,32
17	Свинец	1,5	0,5	5	сфера	0,0096	11,3	0,14

18	Платина	3,0	6,0	20	куб	0,0071	21,4	0,31
19	Титан	4,6	7,0	16	сфера	0,0069	4,5	0,42
20	Никель	2,8	5,4	45	куб	0,025	9,0	0,45

В задачах 21-30 исследовать сточные воды на мутность. Для этого нужно построить калибровочную кривую Геллера в координатах $\alpha=f(d)$ по следующим данным для коллоидных частиц:

d, нм	77,0	88,0	95,0	106,7	111,0	119,0	132,0	139,0
α	3,92	3,64	3,54	3,30	3,23	3,04	2,82	2,72

Затем, исходя из значений оптической плотности D_1 и D_2 , для следующих значений длин волн: λ_1 и λ_2 , определить средний радиус частиц бесцветной взвеси.

№	D_1	D_2	λ_1	λ_2	Ответ: r, нм
21	0,050	0,170	450	350	13
22	0,025	0,150	550	320	53
23	0,150	0,330	500	400	47
24	0,200	0,700	600	380	68
25	0,180	0,660	590	380	63
26	0,160	0,640	560	330	71
27	0,140	0,620	570	340	64
28	0,120	0,400	560	350	73
29	0,100	0,320	550	360	68
30	0,080	0,140	780	650	60

ТЕСТ

1. Какое явление наблюдается при прохождении направленного пучка света сквозь коллоидный раствор золя гидроксида железа?
 - (а) эффект Доплера;
 - (б) эффект Тиндаля;
 - (с) эффект Зеемана;
 - (д) эффект Холла.
2. Согласно закону Рэлея интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна:
 - (а) длине его волны;

- (b) плотности дисперсионной среды;
 - (c) концентрации частиц дисперсной фазы;
 - (d) вязкости дисперсионной среды.
3. Чем обусловлено наблюдение конуса Тиндаля при просвечивании табачного дыма?
- (a) светорассеянием;
 - (b) светопоглощением;
 - (c) интерференцией света;
 - (d) дифракцией света.
4. Согласно закону Рэлея какова зависимость интенсивности рассеянного света для золей от длины волны падающего света?
- (a) прямо пропорциональна четвертой степени длины волны;
 - (b) обратно пропорциональна квадрату длины волны;
 - (c) обратно пропорциональна четвертой степени длины волны;
 - (d) прямо пропорциональна квадрату длины волны.
5. С помощью какого метода можно приблизительно оценить радиус коллоидных частиц?
- (a) электрофореза;
 - (b) ультрамикроскопии;
 - (c) электронной микроскопии;
 - (d) обратного осмоса.
6. В какой ГДС интенсивность рассеянного света будет максимальной согласно закону Рэлея? (В скобках даны коэффициенты преломления веществ.)
- (a) золь глицерин (1,47) – кварц (1,54);
 - (b) эмульсия бензол (1,50) – вода (1,33);
 - (c) эмульсия касторовое масло (1,48) – вода (1,33);
 - (d) аэрозоль дизельное топливо (1,46) – воздух (1,00).
7. Волны какой части видимого спектра наилучшим образом рассеиваются при прохождении через золь?
- (a) красного;
 - (b) зеленого;
 - (c) синего;
 - (d) фиолетового.
8. При каком угле падения пучка света на частицы золя фотоприемник зафиксирует максимальную интенсивность рассеянного света?
- (a) 0° ;
 - (b) 45° ;

- (c) 60° ;
(d) 90° .
9. Получены несколько монодисперсных золь с частицами различного размера. Необходимо уточнить размеры частиц этих золь. Для какого из золь это возможно сделать, если использовать закон светорассеяния Рэлея в ультрафиолетовой области ($\lambda=100-400\text{нм}$)?
(a) золь с частицами 5-20 нм;
(b) золь с частицами 30-50 нм;
(c) золь с частицами 50-70 нм;
(d) золь с частицами 70-100 нм.
10. Какие условия должны быть соблюдены при исследовании золь методом ультрамикроскопии?
(a) разбавленный золь со слабо различающимися коэффициентами преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды;
(b) концентрированный золь с сильно различающимися коэффициентами преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды;
(c) концентрированный золь со слабо различающимися коэффициентами преломления частиц дисперсной фазы и разбавленный среды;
(d) разбавленный золь с сильно различающимися коэффициентами преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды.
11. Наиболее точные размеры и форму коллоидных частиц можно определить:
(a) визуально;
(b) с помощью светового микроскопа;
(c) с помощью ультрамикроскопа;
(d) с помощью электронного микроскопа.
12. При исследовании золь методом ультрамикроскопии выявлено, что частицы дисперсной фазы мерцают в темном поле. Это означает, что частицы имеют:
(a) сферическую форму;
(b) овальную форму;
(c) форму стержня;
(d) кубическую форму.
13. Для коллоидных систем не характерны следующие оптические явления:
(a) светопоглощение;

- (b) светорассеяние;
 - (c) дифракция;
 - (d) интерференция.
14. При каком цвете падающего монохроматического излучения видимой части спектра мутность белого золя будет максимальна:
- (a) красный;
 - (b) зеленый;
 - (c) синий;
 - (d) фиолетовый.
15. При необходимости определять мутность коллоидной системы с высокой концентрацией дисперсной фазы следует детектировать рассеянный свет под углом:
- | | |
|----------|----------|
| (a) 0°; | (c) 60°; |
| (b) 30°; | (d) 90°. |

12. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

12.1. Эмульсии, их стабилизация и разрушение

Эмульсии – это микрогетерогенные системы, состоящие из двух взаимно нерастворимых жидкостей. При этом отдельные капельки одной из них окружены сплошной средой другой жидкости.

$$r_{\text{частиц}} \cong 10^{-4} \div 10^{-7} \text{ м.}$$

Эмульсии классифицируют:

1) По концентрации дисперсной фазы:

- разведенные - $c_d \leq 0.1$ об. %,
- концентрированные - $0,1 \leq c_d < 74$ об. %,
- высококонцентрированные - $c_d > 74$ об. %.

74% соответствует максимальной упаковке капель одинакового размера.

2) По полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды:

- прямые (I рода): масло/вода (М/В),
- обратные (II рода) вода/масло (В/М).

Здесь «В» – любая полярная жидкость («вода»), неполярная жидкость «М» – масло (любая органическая жидкость).

Чтобы придать эмульсии относительную устойчивость, используют специальные вещества – эмульгаторы (Э). Поэтому все искусственные эмульсии трехкомпонентные (В+М+Э). Эмульгаторы понижают

поверхностное натяжение на межфазной поверхности, препятствуя смешиванию фаз. Это ПАВ с числом атомов углерода 8-12 (алкилсульфаты, белки молока, сои, плазмы крови, крахмал). Природным эмульгатором является, например, лецитин, который диспергирует молекулы жира в водных растворах белков и углеводов. В качестве эмульгаторов применяют также порошки, например, горчицы, молотая корица, сухое молоко. Кроме понижения поверхностного натяжения они снижают вязкость пленки на межфазной поверхности.

Для оценки эмульгаторов используют значения гидрофильного липофильного баланса (ГЛБ). В зависимости от числа гидрофильного липофильного баланса можно предположить тип образующейся эмульсии. Величина ГЛБ определяется разностью работ по адсорбции поверхностно-активных веществ на границе раздела из одной и другой фаз. Значения ГЛБ даны в справочниках. ПАВ с числом ГЛБ от 8 до 13 лучше растворимы в воде, чем в масле, и образуют эмульсии первого рода. ПАВ с числом ГЛБ от 3 до 6 образуют эмульсии второго рода.

Получение эмульсий:

- 1) конденсационные методы (из пара, замена растворителя, например, бензол заменить на воду);
- 2) диспергационные:
 - а) механическое диспергирование:
 - i) прерывистое встряхивание позволяет получить эмульсии с частицами $d=50-100$ мкм. Прерывистое встряхивание более эффективно, чем непрерывное. Так, за 2 минуты при встряхивании через 20-30 с вручную получается такая же эмульсия, как за 7 минут при 3000 механических толчках.
 - ii) гомогенизация – жидкость пропускается под давлением через малые отверстия. Гомогенизируют молоко с размером частичек жира $d\sim 0,2$ мкм, что позволяет им не отстаиваться.
 - б) ультразвуковое диспергирование (частота $f > 20$ кГц);
 - с) электрическое диспергирование (прилагают разность потенциалов $\Delta\varphi$ между капилляром с текущей жидкостью и другой жидкостью);
- 3) самопроизвольное эмульгирование имеет место для жидкостей с очень малой диэлектрической проницаемостью, например, жир в кишечнике под действием солей желчных кислот.

Определение типа эмульсии. Дисперсионной средой является та жидкость, которая лучше растворяет или смачивает эмульгатор.

Экспериментальные методы:

1. Метод разбавления: если капля эмульсии равномерно распределяется в объеме воды, то это М/В; если капля не диспергируется, то это В/М.

2. Метод смачивания гидрофобной поверхности: каплю эмульсии капают на парафин, если она растекается, то это В/М.

3. Измерение электропроводности: если эмульсия ток проводит, то это М/В.

Разрушение эмульсий необходимо, в частности, при производстве сливочного масла, обезвоживании сырой нефти (она содержит до 60% воды).

Используют:

1) химические методы:

- вводят деэмульгаторы – вещества, которые способны: растворять защитную пленку (например, CCl_4), сжимать ДЭС и переводить эмульгатор в малорастворимую форму (например, электролиты с поливалентными ионами);
- перевод эмульсии в обратную: добавка ПАВ с меньшим поверхностным натяжением, что позволяет растворять эмульгатор (например, амиловый спирт);

2) термические методы: нагрев (ускоряет химическую реакцию, уменьшает поверхностное натяжение), замораживание (разрыв оболочек кристаллами льда);

3) центрифугирование (происходит расслаивание);

4) фильтрация через вещества, смачиваемые дисперсной средой

Применение эмульсий: пищевая промышленность (производство майонезов, соусов, сливочного масла), фармацевтика (производство медикаментов), химическая промышленность (эмульсионная полимеризация при производстве каучуков, полистирола).

Эмульсии играют большую роль в жизнедеятельности человека. Кровь образует эмульсию, в которой дисперсной фазой являются эритроциты, а эмульгатором – белки. Продукты перед усвоением организмом должны переводиться в эмульгированное состояние. В качестве эмульгатора выступает желчь. Процесс эмульгирования осуществляется в желудке при $pH \sim 8-8,5$. Лекарственные препараты часто представляют собой эмульсии, причем для внутреннего применения используют эмульсию М/В, а для наружного – В/М, так как кожа человека препятствует прохождению воды, но легко пропускает другие жидкости.

12.2. Пены, стабилизация и разрушение

Пены – это гетерогенные дисперсные системы, у которых пузырьки газа являются дисперсной фазой, разделенные тонкой пленкой жидкости. Размер пузырьков может быть от нескольких миллиметров до 10 см.

Механизм образования пен заключается в обволакивании пузырьков газа двойным слоем ориентированных молекул жидкости с последующим образованием на поверхности жидкости пространственной сетки-каркаса. Отношение объема пены к объему жидкости, которая пошла на ее образование, называется кратностью пены, и может составлять от 10-20 до нескольких сотен (сухие пены). Большая роль в стабилизации пен принадлежит эффекту Марангони: при локальном утончении пленки возрастает поверхностное натяжение, что вызывает его градиент и течение жидкости к месту утончения.

Большое значение для устойчивости пен имеет вязкость жидкости. Для образования устойчивых пен в систему вводят вещества-пенообразователи. Они подразделяются на слабые и сильные. Слабые – это ПАВ, которые уменьшают только поверхностное натяжение на межфазной поверхности (спирты, органические кислоты, фенолы). Сильные пенообразователи – это тоже ПАВ, но кроме понижения поверхностного натяжения они образуют высоковязкие и прочные адсорбционные слои, увеличивая время жизни пен от минут до часов и суток (полуколлоиды, белковые вещества, гликозиды).

Разрушение пен осуществляют следующими способами:

1. Введением специальных пеногасителей – ПАВ, имеющих большую поверхностную активность или способных растворять пленку жидкости (природные масла, жиры, спирты, эфиры);

2. Механические – использование мешалок, дисков, циклонов;

3. Термические – нагрев системы с испарением пленки жидкости (острый пар);

4. Акустические – действие ультразвуком;

12.3. Аэрозоли. Устойчивость и разрушение

С поверхности 1 км² Земли в атмосферу поступает 20 т в год аэрозолей. Это системы с твердой или жидкой дисперсной фазой и газообразной дисперсионной средой. Они отличаются крайней агрегативной неустойчивостью. Эти системы имеют только кинетическую устойчивость. Число частиц у них не превышает 10⁷ (в гидрозоле, например, содержится 10¹⁶ частиц). Константа коагуляции аэрозолей значительно выше, чем для

гидрозоля. На скорость их коагуляции влияют звуковые колебания и конвективные потоки.

Устойчивость аэрозолей определяется механизмом их происхождения. При механическом диспергировании размер частиц составляет порядка $d = 1 \div 1,5$ мкм. Наиболее стабильны туманы, получаемые при конденсации пересыщенных паров, гидролизе ряда соединений ($TiCl_4$), при термическом разложении некоторых солей, при производстве H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl . В этих случаях размер частиц составляет $d = 10$ нм и менее. Вся атмосфера Земли представляет собой аэродисперсную систему (частицы воды, солей, микроорганизмы, споры растений и т.д.).

Разрушение аэрозолей проводится следующими методами:

1. Механические (пылеуловители, циклоны, скрубберы) - $d > 3 \div 5$ мкм.
2. Электрические (электрофильтры, в которых генерируются отрицательно заряженные ионы и электроны, которые отдают свой заряд частицам при движении в электрическом поле) - $d \sim 1$ мкм.
3. Фильтрация.
4. Конденсация паров жидкости в среде аэрозолей, что приводит к их коагуляции.

12.4. Суспензии. Обеспечение их устойчивости

Суспензии (от лат. «suspensio», подвешивание) – это дисперсионные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Они имеют большую склонность к седиментации. Для получения агрегативно и седиментационно устойчивых суспензий необходимо:

- 1) обеспечить диспергирование до требуемой степени дисперсности. Какао, чтобы не оседало 10 мин, должно иметь $d \approx 10$ мкм. Частицы шоколада имеют размер порядка $d \approx 10 - 16$ мкм (это затвердевшая суспензия, в которой дисперсионная среда – это какао-масло, а дисперсная фаза - все остальные твердые частицы);
- 2) подбор дисперсионной среды, смачивающей частицы дисперсной фазы (система сажа – вода является неустойчивой, а сажа – бензол – устойчивой);
- 3) подбор и введение в систему веществ-стабилизаторов (ПАВ, образуют на частицах дисперсной фазы защитную пленку, которая препятствует процессу коагуляции): желатин, крахмал, сапонины, альбумины и т.д.

12.5. Гели

Гелями называются структуры, образованные коллоидными частицами или молекулами полимеров в форме простейших сеток, ячейки которых обычно заполнены раствором. Гели занимают промежуточное положение между растворами и твердыми полимерами (мясо, клеточные оболочки, адсорбенты).

Гели бывают хрупкими, образованные коллоидными частицами SiO_2 , TiO_2 , и эластичными (желатин, каучук, полимеры). Хрупкие гели имеют твердый каркас и не меняют свой объем при высушивании, поэтому называются ненабухающими. Они образуются при коагуляции золь с последующим уплотнением их структуры. До уплотнения структуры возможен обратный переход геля в золь. Обратимый переход золя в гель называется тиксотропией. Переход геля в золь происходит при нагревании или механическом воздействии.

Эластичные гели называются студнями. Благодаря гибкости молекулярных цепей в пространственной сетке они легко изменяют свой объем при поглощении или отдаче растворителя. Объем студней может возрастать в десятки раз. Процесс поглощения растворителя называется набуханием. Оно может быть неограниченным и тогда гель переходит в золь (например, набухание каучука в бензине).

Рассмотрим более подробно типы набухания: ограниченное и неограниченное. Неограниченное набухание – это набухание, заканчивающееся растворением. В этом случае связь между частицами дисперсной фазы слабая, межмолекулярная. Она примерно в 100 раз более слабая, чем химическая. Энергии теплового движения молекул растворителя достаточно, чтобы отделить друг от друга макромолекулы. Ограниченное набухание – это набухание, которое не переходит в растворение. Оно характерно для так называемых «сшитых» полимеров (например, резина; в ней макромолекулы каучука соединены между собой через молекулы серы). Химическая связь гораздо прочнее межмолекулярной и энергии теплового движения недостаточно для отделения макромолекул друг от друга.

Степень набухания материала можно оценить по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

или в процентах:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (12.1)$$

где m_0 и m – массы материала до и после набухания соответственно.

Выраженная таким образом степень набухания численно равна количеству жидкости, поглощенной одним килограммом материала.

Эластичные гели или студни образуются, как правило, за счет снижения растворимости дисперсной фазы в растворителе (понижение температуры). Если процесс образования студня происходит в неравновесной системе, то происходит расслоение студня на более плотный осадок и слой жидкости. То же самое можно наблюдать в «старых» студнях. Процесс самопроизвольного расслоения геля называется синерезисом. Синерезис имеет практическое значение: жидкость делится на свободную и связанную (входит в сольватную оболочку). Например, в организме детей вода составляет 70-80%, а у стариков менее 50%, что обуславливает дряблость кожи и морщины.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задачи 1-10:

Вычислить степень набухания каучука в различных растворителях при 20°C, если 100 г каучука поглощает V мл растворителя. На основе анализа данных всей таблицы сделайте вывод, в полярных или неполярных растворителях набухание каучука более эффективно.

№	Растворитель	Поглощенный объем V , мл	Плотность растворителя ρ , кг/м ³	Ответ
1	Сероуглерод	811	1263,3	1025
2	Толуол	740	866,9	642
3	Ксилол	635	880,2	559
4	Бензол	586	879,0	515
5	Скипидар	552	870,0	480
6	Этиловый эфир	343	713,5	245
7	Этилацетат	33	900,5	30
8	Ацетон	15	790,5	12
9	Уксусная кислота	12	1049,1	13
10	Вода	0,5	998,2	0,5

Задачи 11-20:

Определите род эмульсии. Предложите, какое из приведенных в табл. 12.1 веществ лучше выбрать в качестве эмульгатора для заданной эмульсии.

№	Эмульсия	№	Эмульсия
11	Сливочный крем	16	Спрей для горла на водной основе (типа «Ингалипт»)
12	Маргарин	17	Очищающий лосьон для жирной кожи
13	Майонез	18	Детский крем
14	Крем для рук	19	Сырая нефть
15	Шоколадный батончик	20	Микстура от кашля

Таблица 12.1. Гидрофильно-липофильные свойства эмульгаторов

Эмульгаторы	ГЛБ	Эмульгаторы	ГЛБ
Диметикон	9	Дециловый спирт	11-12
Кукуруза обыкновенная	6	Циклогексан	15
Вазелин	5	Стеариновая кислота	15 – 16
Метикон	11	Линолевая кислота	16
Изопропилмиристат	12	Олеиновая кислота	17
Белый воск	5	Касторка обыкновенная	14
Лецитин	8-10	Эфиры пропиленгликоля	0,5-2,5
Полисорбат 85	10	Сорбитантриолеат	1,8
Сорбитанмонопальмитат	6,7	Глицерилмоностеарат	3,5
Сорбитанмонолаурат	8,6	Сорбитанмоностеарат	4,7

ТЕСТ

1. Какое агрегатное состояние дисперсной фазы в суспензиях?
 - (a) жидкое;
 - (b) твёрдое;
 - (c) газообразное;
 - (d) возможно любое.
2. Какое агрегатное состояние дисперсной фазы в эмульсиях?
 - (a) жидкое;
 - (b) твёрдое;
 - (c) газообразное;
 - (d) возможно любое.
3. Как называется процесс разрушения студней с последующим восстановлением их структуры?
 - (a) синерезис;

- (b) тиксотропия;
 - (c) коагуляция;
 - (d) седиментация.
4. Что такое процесс набухания?
- (a) увеличение объема и массы полимера за счет поглощения им определенного количества растворителя;
 - (b) уменьшение объема и массы полимера за счет выделения им определенного количества растворителя;
 - (c) увеличение объема и уменьшение массы полимера за счет поглощения им определенного количества растворителя;
 - (d) уменьшение объема и увеличение массы полимера за счет поглощения им определенного количества растворителя.
5. Для каких представителей ГДС более всех характерна седиментация?
- (a) эмульсии;
 - (b) суспензии;
 - (c) пены;
 - (d) гели.
6. Что такое синерезис?
- (a) образование двух макрофаз в геле или студне при его длительном хранении;
 - (b) механическое разрушение геля с последующим восстановлением его структуры;
 - (c) выделение отдельной фазы в виде мелких капель из концентрированных растворов полимеров;
 - (d) процесс набухания полимеров.
7. Какие из суспензий будут наиболее седиментационно устойчивыми?
- (a) активированный уголь-вода;
 - (b) кварц-бензол;
 - (c) активированный уголь-толуол;
 - (d) кварц-этанол.
8. Для каких веществ будет характерно неограниченное набухание?
- (a) вулканизированный каучук в бензоле;
 - (b) ионообменные смолы в воде;
 - (c) желатин-вода при повышенной температуре;
 - (d) ПВА-вода.
9. Чем студни отличаются от обычных гелей?
- (a) эластичные;
 - (b) жесткие;

- (с) вязкие;
 - (d) твердые.
10. Подсолнечное масло не растворяется в воде. Какое вещество следует добавить к этой системе, чтобы получить устойчивую эмульсию?
- (a) этанол;
 - (b) бензол;
 - (с) додецилсульфат натрия;
 - (d) хлорид натрия.
11. Сырую нефть можно отнести к:
- (a) прямым эмульсиям;
 - (b) обратным эмульсиям;
 - (с) концентрированным эмульсиям;
 - (d) разбавленным эмульсиям.
12. После плотного обеда с обилием жирной пищи в организме происходит выброс желчи в процессе переваривания пищи. Какую роль при этом выполняет желчь?
- (a) стабилизатора;
 - (b) эмульгатора;
 - (с) пластификатора;
 - (d) пенообразователя.
13. Какой параметр используют для оценки эмульгаторов?
- (a) гидрофобно-липофобный баланс;
 - (b) гидрофильно-липофильный баланс;
 - (с) гидрофобно-гидрофильный баланс;
 - (d) гидрофобно-олеофильный баланс.
14. К связанодисперсной системе относится?
- (a) золь;
 - (b) гель;
 - (с) эмульсия;
 - (d) суспензия.
15. Примером гидрофобной дисперсной системы является:
- (a) водный раствор белка;
 - (b) раствор сахарозы в воде;
 - (с) эмульсия воды в бензине;
 - (d) суспензия частичек золота в спирте.
16. Стойкую пену можно получить, добавив в воду:
- (a) гексан;
 - (b) этанол;

- (c) сахарозу;
 - (d) яичный белок.
17. Почему при приготовлении взбитых белков важно, чтобы посуда была тщательно вымыта от жира?
- (a) потому что жир выступает в качестве эмульгатора;
 - (b) потому что жир выступает в качестве пластификатора;
 - (c) потому что жир выступает в качестве пеногасителя;
 - (d) потому что жир выступает в качестве коагулятора.
18. Коалесценция - это?
- (a) укрупнение частиц и выпадение их в осадок;
 - (b) слияние капель эмульсии;
 - (c) схлопывание пузырьков пены;
 - (d) выделение дисперсионной среды из геля в отдельную фазу.
19. С точки зрения ГДС сдобная булочка – это:
- (a) суспензия;
 - (b) пена;
 - (c) гель;
 - (d) эмульсия.
20. Как изменяется устойчивость пен с повышением вязкости дисперсионной среды?
- (a) увеличивается;
 - (b) уменьшается;
 - (c) не меняется;
 - (d) сначала увеличивается, потом уменьшается.
21. Максимальное содержание дисперсной фазы сферической формы в эмульсии составляет:
- (a) 1%;
 - (b) 50%;
 - (c) 74%;
 - (d) 95%.
22. Для получения эмульсий используют следующие методы:
- (a) механическое измельчение трением;
 - (b) глубокое охлаждение;
 - (c) пропускание через малые отверстия;
 - (d) ультразвуковое диспергирование.
23. В качестве эмульгатора наиболее часто используют:
- (a) неорганические электролиты;
 - (b) дифильные соединения;

- (c) неполярные углеводороды;
(d) инертные газы.
24. Электролит, который заряжает поверхность капель эмульсии бензола в воде отрицательно:
- (a) NaCl ;
(b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;
(c) $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$;
(d) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3\text{Br}$.
25. Электролит, который заряжает поверхность капель эмульсии воды в нефти положительно:
- (a) KI ;
(b) CuSO_4 ;
(c) $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$;
(d) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3\text{Br}$.

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. - 464 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. – 512 с.
3. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем: Підручник / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, С.В. Єльцов, О.М. Дубина, В.Г. Панченко: за ред. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004. – 300 с.
4. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для среднего профессионального образования. – М.: ИЦ «Академия», 2008. – 288 с.
5. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2010. – 319 с.
6. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии учебное пособие для вузов. – ИЦ «Академия», 2009. – 240 с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, Н.П. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – М. Химия, 1983. – 231 с.
9. Примеры задач с решениями по физической и коллоидной химии / Под ред. Л.П. Мыкоц. – Пятигорск: Ротапринт Пятигорской ГФА, 2005. – 42 с.
10. Сборник задач по физической и коллоидной химии / С. Б. Бокуть, Л. Ф. Подобед, П. А. Киселев. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2007. – 100 с.
11. Сборник тестов по коллоидной химии для студентов фармацевтического факультета / А. Г. Каплаушенко [и др.]. – Запорожье: ЗГМУ, 2015. – 36 с.
12. Коллоидная химия: примеры и задачи: [учеб. пособие] / [В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева; науч. ред. В. Ф. Марков]; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 188 с.
13. Сборник задач по коллоидной химии: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, О. В. Жилина, К. И. Киенская, В. В. Назаров, О. В. Яровая. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. – 132 с.

14. Коллоидная химия. Педагогические тестовые материалы./ В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2007. – 42 с.
15. Лабораторный практикум по коллоидной химии: Учебное пособие для студентов химических специальностей всех форм обучения. / Некрасов А.П., Веретенченко Б.А. – Харьков: НТУ "ХПИ", 2004. – 276 с.
16. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач: учебное пособие для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЭФ, ИГНД и ИДО. / Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 116 с.
17. Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии: Учебное пособие. / С.Б. Цыренова, Е.И. Чебунина, Ф.П. Балдынова. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2000. – 210 с.
18. Сборник задач по физической и коллоидной химии / Е. И. Тарун, П. А. Киселев, С. Б. Бокуть. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2012. – 44 с.
19. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова, В.А. Малов; под ред. В.И. Барановой. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
20. Коллоидная химия. Учебно-методическое пособие. / Серов А.В., Соловьева С.Н., Арефьева Л.П., Ясная М.А. – Ставрополь, Северо-кавказский федеральный университет, 2017. – 385 с.
21. В.Н. Вережников. Избранные главы коллоидной химии. Учебное пособие для вузов. – Воронеж, Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2011. – 188 с.
22. Улитин, М.В., Филиппов, Д.В., Лукин, М.В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем - Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - 2007. 108 с.
23. Практикум по физической химии: учеб.-мет. пособие / И. В. Кулеш, О. И. Валентюкевич. – Гродно: ГГАУ, 2013 – 94с.
24. Гудилин Е.А., Елисеев А.А. Процессы кристаллизации в химическом материаловедении. Методическая разработка к курсу лекций «Функциональные материалы». – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 90 с.
25. Медицинская химия. Сборник тестов для студентов медицинского факультета. / А.И. Авраменко, С.А. Похмелкина, О.Р. Пряхин. – Запорожье, ЗГМУ, 2014. – 191 с.

26. Тестовые задания по коллоидной химии: учебное пособие / В.В. Назаров, О.В. Жилина, А.С. Гродский. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 132 с.

КЛЮЧ К ТЕСТАМ

Тест 2	1) d; 2) b; 3) a; 4) c; 5) a; 6) a,c; 7) b; 8) a; 9) d; 10) a,c.
Тест 3	1) a; 2) a,d; 3) a,d; 4) a,b; 5) b,c; 6) d; 7) c; 8) a; 9) a; 10) c; 11) d; 12) a; 13) a; 14) b; 15) a; 16) a; 17) c; 18) b; 19) b; 20) b; 21) a,c; 22) a; 23) b; 24) c; 25) c; 26) b; 27) c; 28) b,d; 29) b; 30) b.
Тест 4	1) d; 2) d; 3) c; 4) b; 5) b,d; 6) c,d; 7) d; 8) a; 9) a; 10) d.
Тест 5	1) b; 2) b; 3) b; 4) d; 5) a; 6) a; 7) b; 8) a; 9) b; 10) a; 11) b; 12) a; 13) c.
Тест 6	1) 1a, 2c, 3b; 2) a; 3) c; 4) d; 5) a; 6) a; 7) a; 8) d; 9) b; 10) a; 11) b; 12) b; 13) b; 14) 1d, 2c, 3a, 4b; 15) c; 16) d; 17) b; 18) b; 19) b; 20) b.
Тест 7	1) 1a; 2) c; 3) c; 4) b; 5) a; 6) b; 7) b; 8) b; 9) a; 10) a,b; 11) b; 12) c; 13) a; 14) a; 15) a.
Тест 8	1) a; 2) d; 3) c; 4) d; 5) c; 6) b; 7) b; 8) b; 9) b; 10) a,c; 11) b; 12) b; 13) a; 14) b; 15) b; 16) c; 17) a,b; 18) c,d; 19) a; 20) b.
Тест 9	1) a; 2) a,c; 3) b; 4) a; 5) b; 6) b,d; 7) a; 8) c; 9) a; 10) b; 11) c; 12) a; 13) B; 14) a; 15) a,b.
Тест 10	1) d; 2) d; 3) b; 4) d; 5) a; 6) a,b; 7) d; 8) b; 9) a,b; 10) c; 11) a; 12) b,c; 13) b; 14) c; 15) a; 16) b; 17) a,c; 18) c; 19) c; 20) a; 21) a; 22) b; 23) c (d); 24) d; 25) b; 26) b; 27) a,b; 28) b; 29) a; 30) d.
Тест 11	1) b; 2) c; 3) a; 4) c; 5) b; 6) d; 7) d; 8) a; 9) a; 10) d; 11) d; 12) c; 13) c,d; 14) d; 15) d.
Тест 12	1) b; 2) a; 3) b; 4) a; 5) b; 6) a; 7) c,d; 8) c; 9) a; 10) c; 11) b; 12) b; 13) b; 14) b; 15) c; 16) d; 17) c; 18) b; 19) b; 20) a; 21) c; 22) c,d; 23) b; 24) c; 25) d.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Приложение 1

Периоды	Ряды	Группы													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	1	H ¹ Водород 1,0079								H	He ² Гелий 4,0026	порядковый номер символ элемента масса атома название элемента 92 U 238,029 Уран			
2	2	Li ³ Литий 6,941	Be ⁴ Бериллий 9,012	B ⁵ Бор 10,81	C ⁶ Углерод 12,011	N ⁷ Азот 14,0067	O ⁸ Кислород 15,999	F ⁹ Фтор 18,998	Ne ¹⁰ Неон 20,18						
3	3	Na ¹¹ Натрий 22,9898	Mg ¹² Магний 24,305	Al ¹³ Алюминий 26,9815	Si ¹⁴ Кремний 28,0855	P ¹⁵ Фосфор 30,9738	S ¹⁶ Сера 32,066	Cl ¹⁷ Хлор 35,453	Ar ¹⁸ Аргон 39,948						
4	4	K ¹⁹ Калий 39,0983	Ca ²⁰ Кальций 40,078	Sc ²¹ Скандий 44,95591	Ti ²² Титан 47,88	V ²³ Ванадий 50,9415	Cr ²⁴ Хром 51,9961	Mn ²⁵ Марганец 54,93805	Fe ²⁶ Железо 55,847	Co ²⁷ Кобальт 58,9332	Ni ²⁸ Никель 58,69				
	5	Cu ²⁹ Медь 63,546	Zn ³⁰ Цинк 65,39	Ga ³¹ Галлий 69,723	Ge ³² Германий 72,59	As ³³ Мышьяк 74,9216	Se ³⁴ Селен 78,96	Br ³⁵ Бром 79,904	Kr ³⁶ Криптон 83,80						
5	6	Rb ³⁷ Рубидий 85,4678	Sr ³⁸ Стронций 87,62	Y ³⁹ Иттрий 88,90585	Zr ⁴⁰ Цирконий 91,224	Nb ⁴¹ Ниобий 92,90638	Mo ⁴² Молибден 95,94	Tc ⁴³ Технеций [99]	Ru ⁴⁴ Рутений 101,07	Rh ⁴⁵ Родий 102,9055	Pd ⁴⁶ Палладий 106,42				
	7	Ag ⁴⁷ Серебро 107,8682	Cd ⁴⁸ Кадмий 112,411	In ⁴⁹ Индий 114,82	Sn ⁵⁰ Олово 118,71	Sb ⁵¹ Сурьма 121,75	Te ⁵² Теллур 127,6	I ⁵³ Иод 126,904	Xe ⁵⁴ Ксенон 131,29						
6	8	Cs ⁵⁵ Цезий 132,905	Ba ⁵⁶ Барий 137,33	*La ⁵⁷ Лантан 138,9055	Hf ⁷² Гафний 178,49	Ta ⁷³ Тантал 180,9479	W ⁷⁴ Вольфрам 183,85	Re ⁷⁵ Рений 186,207	Os ⁷⁶ Осмий 190,2	Ir ⁷⁷ Иридий 192,22	Pt ⁷⁸ Платина 195,08				
	9	Au ⁷⁹ Золото 196,96654	Hg ⁸⁰ Ртуть 200,59	Tl ⁸¹ Таллий 204,383	Pb ⁸² Свинец 207,2	Bi ⁸³ Висмут 208,98	Po ⁸⁴ Полоний [209]	At ⁸⁵ Астат [210]	Rn ⁸⁶ Радон [222]						
7	10	Fr ⁸⁷ Франций [223]	Ra ⁸⁸ Радий 226,025	**Ac ⁸⁹ Актиний [227]	Rf ¹⁰⁴ Резерфордий [261]	Db ¹⁰⁵ Дубний [262]	Sg ¹⁰⁶ Сиборгий [263]	Bh ¹⁰⁷ Борий [262]	Hs ¹⁰⁸ Хассий [265]	Mt ¹⁰⁹ Майтнерий [266]	Ds ¹¹⁰ Дармштадтий [271]				
Высшие оксиды		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄						
Летучие водородные соединения					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR							
*Лантаноиды		58 Ce Церий 140,115	59 Pr Празеодим 140,908	60 Nd Неодим 144,24	61 Pm Прометий 144,913	62 Sm Самарий 150,36	63 Eu Европий 151,965	64 Gd Гадолиний 157,25	65 Tb Тербий 158,925	66 Dy Диспрозий 162,50	67 Ho Гольмий 164,93	68 Er Эрбий 167,26	69 Tm Тулий 168,93	70 Yb Иттербий 173,04	71 Lu Лютеций 174,967
**Актиноиды		90 Th Торий 232,038	91 Pa Протактиний [231]	92 U Уран 238,0289	93 Np Нептуний [237]	94 Pu Плутоний [244]	95 Am Америций [243]	96 Cm Кюрий [247]	97 Bk Берклий [247]	98 Cf Калифорний [251]	99 Es Эйнштейний [252]	100 Fm Фермий [257]	101 Md Менделеевий [258]	102 No Нобелий [259]	103 Lr Лоуренсий [260]

Учебное издание

Карташинская Елена Сергеевна, д.х.н.
Матвиенко Виктор Григорьевич, к.х.н., доц.

ПРАКТИКУМ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие
для студентов технических вузов
(на русском языке)

Редакционно-техническое оформление, корректура
и компьютерная верстка *Е.С. Карташинская*