

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

**Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Замышляева О.Г.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО КУРСУ «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

Электронное учебное пособие

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: "Коллоидная химия"

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 "Химия", специальности 020101 "Химия", 020801 "Экология", 240306 "Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники"

Нижегород
2010

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО КУРСУ «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
Замышляева О.Г. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород:
Нижегородский госуниверситет, 2010. – 47 с.

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий,
укрепление материально-технической базы учебного процесса.

В настоящем учебном пособии рассмотрены основные закономерности и явления, изучаемые в курсе "Коллоидная химия" студентами химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Особое внимание уделено процессам, которые характерны для веществ в дисперсном состоянии и явлениям, происходящим на поверхностях раздела фаз. Данное пособие в значительной мере дополняет материал курса лекций по данной дисциплине и содержит рекомендации по решению типовых задач, а также в нем изложен материал, который недостаточно представлен в методических разработках по выполнению лабораторных работ в практикуме.

Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники», изучающих курс «Коллоидная химия».

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ПРОГРАММА ПО КУРСУ "КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ"	5
1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	7
1.1. Примеры решения задач	12
1.2. Задачи для самостоятельного решения	13
1.3. Контрольные вопросы	14
2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	16
2.1. Примеры решения задач	19
2.2. Задачи для самостоятельного решения	20
2.3. Контрольные вопросы	22
3. АДСОРБЦИЯ	24
3.1. Примеры решения задач	26
3.2. Задачи для самостоятельного решения	27
3.3. Контрольные вопросы	29
4. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	30
4.1. Примеры решения задач	32
4.2. Задачи для самостоятельного решения	33
4.3. Контрольные вопросы	33
5. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	34
5.1. Примеры решения задач	36
5.2. Задачи для самостоятельного решения	37
5.3. Контрольные вопросы	39
6. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	40
6.1. Примеры решения задач	43
6.2. Задачи для самостоятельного решения	44
6.3. Контрольные вопросы	45
ЛИТЕРАТУРА	46

ВВЕДЕНИЕ

В 60-х годах XIX века коллоидная химия сформировалась в виде самостоятельной науки, которая рассматривала свойства коллоидных растворов. Современная коллоидная химия существенно расширила свои возможности и превратилась в фундаментальную науку, которая определяет закономерности мира частиц, т.е. всех систем, в которых вещества находятся в раздробленном состоянии.

Частицы и среда, которые представляют единую систему, окружают нас всюду. Это земная атмосфера и разнообразные водоемы, почва и космическая пыль, облака и гранит, кирпич и бетон – это одни из представителей разнообразных дисперсных систем. Кроме того, продукты питания – хлеб, молоко, мясо, масло также представляют собой дисперсные системы. А если говорить о самом человеке, то он состоит из частиц, образующих кровь, кости и ткани, которые являются сложными дисперсными системами.

ПРОГРАММА ПО КУРСУ «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

1 коллоквиум

1. Классификация дисперсных систем. Свойства дисперсных систем: Молекулярно-кинетические свойства. Коэффициент диффузии, формула Эйнштейна. Броуновское движение. Седиментация. Равновесие Перрена-Гельмгольца (седиментационно-диффузионное). Гипсометрическая и барометрическая формула. Коллигативные свойства дисперсных систем. **Оптические свойства.** Понятие об отражении, поглощении, двулучепреломлении, рассеянии света. Поляризованный и неполяризованный свет. Их рассеяние. Формула Рэлея. Диаграмма Ми. Окраска неба. Связь со вторым законом термодинамики.

2. Свойства поверхностей. Поверхность раздела и поверхностный слой. Особые свойства вещества на поверхности раздела и поверхностном слое, обусловленные нескомпенсированностью межмолекулярных сил. Свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение). Внутреннее давление. Элементы термодинамики поверхностного слоя. Уравнения термодинамических функций поверхностного слоя. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Правило Стефана. Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Смачивание и растекание жидкости. Краевой угол смачивания. Работа адгезии и когезии. Условия смачивания и растекания. Уравнение Юнга, Дюпре. Энтальпия смачивания. Коэффициент растекания Гаркинса. Межфазная свободная энергия. Правило Антонова. Значение явлений смачивания. Флотация. Регулировка смачивания путем механической обработки поверхности и добавок ПАВ. Точка инверсии.

3. Влияние кривизны поверхности на особые свойства дисперсных систем. Капиллярные явления. Кривизна поверхности и капиллярные явления. Зависимость давления насыщенного пара и растворимости от кривизны поверхности. Капиллярное поднятие и опускание. Уравнение Лапласа, Кельвина, Жюррена. Природа пересыщения, метастабильное состояние. Изменение поверхностного натяжения с радиусом кривизны. Флуктуация плотности как зародыши новой фазы. Самопроизвольные процессы коагуляции, коалесценции, собирательной рекристаллизации, изотермической перегонки веществ от мелких частиц к крупным.

2 коллоквиум

1. Стабилизация и коагуляция лиофобных коллоидных систем.

Строение мицеллы. Факторы устойчивости коллоидных систем. Коагуляция электролитами. Теория ДЛФО. Кинетика коагуляции.

2. Электрокинетические свойства дисперсных систем. Двойной электрический слой (образование, сжатие, перезарядка). Электрокапиллярные

явления. Электрокинетические явления (вывод формулы для потенциала, равновесие Доннана).

3. Адсорбция. Адсорбция на твердой поверхности. Классификация механизмов адсорбции. Природа адсорбционных сил. Уравнение потенциальной энергии. Взаимодействие молекул с поверхностью. Изотерма, изопикна, изостера адсорбции. Теории адсорбции: Ленгмюра, Поляни, БЭТ. Энтальпия и энтропия адсорбции. Кинетика адсорбции. Особенности адсорбции из растворов. Адсорбция на границе раздела газ-жидкость. Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ). Строение и классификация ПАВ. Определение удельной поверхности адсорбентов. Поверхностные пленки. Поверхностно-активные вещества. Строение мицелл, свойства, ККМ. Гидрофильно-липофильный баланс.

4. Структурно-механические свойства дисперсных систем.

Структурообразование в дисперсных системах. Реология дисперсных систем. Зависимость эффективной вязкости коллоидных систем от скорости течения. Зависимость вязкости коллоидных систем от концентрации дисперсной фазы. Тиксотропия и дилатансия. Реопексия.

5. Эмульсии. Классификация. Природа эмульгаторов. Концентрированные эмульсии. Форма частиц. **Пены:** строение, старение и факторы устойчивости пен. Методы получения и разрушения. Оптические свойства. Значение. **Аэрозоли:** методы получения и разрушения аэрозолей. Законы движения частиц. Заряд частиц. Камера Вильсона. Газовые разряды. Искусственное дождевание. Влияние на климат. Практическое значение аэрозолей.

1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Объекты, изучаемые коллоидной химией, характеризуются двумя основными признаками: гетерогенностью и дисперсностью. Т.е. сюда можно отнести многофазные системы (или дисперсные системы), одна из фаз которых находится в раздробленном состоянии (**дисперсная фаза**), другая представляет собой сплошную среду (**дисперсионная фаза**). Гетерогенность и дисперсность, выступает в коллоидной химии как признак, указывающий на наличие межфазной поверхности, поверхностного слоя. Если с гетерогенностью связаны все самые важные свойства коллоидных растворов, которые имеют место на границе раздела фаз, то дисперсность (раздробленность) определяется, прежде всего, размерами тела по трем его измерениям (это могут быть сферы, цилиндры, прямоугольники и т.д.).

Мерой раздробленности дисперсной системы служит как поперечный размер частиц a , или обратная ему величина $D=1/a$, которая называется *дисперсностью*, так и *удельная поверхность* $S_{y\partial}$, т.е. межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы. Обе эти величины взаимосвязаны. Например, чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность или удельная поверхность, и наоборот - по мере роста дисперсности увеличивается и удельная поверхность, приходящаяся на единицу объема:

$$S_{y\partial} = S_{1,2} / V, \quad (1)$$

где $S_{1,2}$ – поверхность между фазами 1 и 2;

V – суммарный объем дисперсной фазы.

Если известен размер и форма частиц, то находят удельную поверхность дисперсной системы. Для системы с кубическими частицами:

$$S_{y\partial} = \frac{S_{1,2}}{V_1} = \frac{6L^2}{L^3} = \frac{6}{L}, \quad (2)$$

для системы со сферическими частицами:

$$S_{y\partial} = \frac{S_{1,2}}{V_1} = \frac{4\pi r^2}{(\frac{4}{3})\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}, \quad (3)$$

в общем случае:

$$S_{y\partial} = \frac{S_{1,2}}{V_1} = k \frac{1}{a} = kD, \quad (4)$$

где $1/a$ – дисперсность; k – коэффициент, зависящий от формы частиц.

Из последнего уравнения видно, что удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности D и обратно пропорциональна размеру частиц a .

Чаще всего частицы твердой дисперсной фазы имеют неправильную форму, тогда для описания систем используют усредненный эквивалентный размер.

Классификация дисперсных систем

В настоящее время существует множество дисперсных систем. Существуют основные признаки, по которым классифицируют все дисперсные системы:

- агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- размер и распределение частиц дисперсной фазы по размерам;
- вид дисперсной фазы;
- структура;
- межфазное взаимодействие.

1. По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, которое может быть жидким (Ж), твердым (Т) и газообразным (Г) различают 9 видов дисперсионных систем:

- если дисперсионная среда жидкость, то дисперсная фаза в ней может находиться в трех состояниях: твердом, жидком, газообразном. Т.е. возможно существование Т/Ж (золи, суспензии, гели, пасты), Ж/Ж (эмульсии), Г/Ж (газовые эмульсии, пены);

- если дисперсионная среда находится в твердом состоянии, то возможно существование следующих систем: Т/Т (твердые золи, сплавы, конструкционные материалы), Ж/Т (твердые эмульсии, пористые тела), Г/Т (твердые пены, пористые тела);

- если дисперсионная среда в газообразном состоянии, то могут образовываться следующие дисперсные системы: Т/Г (дым, пыль), Ж/Г (туман), Г/Г (из-за растворимости газов системы такого типа обычно не рассматриваются, хотя в газовой среде возможны гетерогенные образования в результате отклонения плотности в гомогенной среде).

II. По размеру частиц все дисперсные системы классифицируются на

- высокодисперсные системы (ультрамикрогетерогенные), с размером частиц от 10^{-9} до 10^{-7} м, в качестве представителей таких систем можно отметить сок растений, космическую пыль. Частицы этих систем нельзя обнаружить с помощью микроскопа, кроме того, эти системы обладают особыми молекулярно-кинетическими и другими свойствами, что и обуславливает верхнюю границу их размеров;

- среднедисперсные системы (микрогетерогенные), с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-5} м (например, диаметр эритроцита крови человека составляет 7-8 мкм);

- грубодисперсные, это частицы, размер которых составляет свыше 10^{-5} м (сахар, пены, грунт).

В настоящее время для высокодисперсных систем применяют термин «наночастицы», который подчеркивает размер этих частиц.

Т.о., размер частиц (или дисперсность) является одним из важнейших количественных характеристик дисперсных систем.

Дисперсные системы могут быть полидисперсными и монодисперсными (размер всех частиц одинаков, например, пыльца некоторых растений).

III. Классификация по виду дисперсной фазы

Кроме частиц в дисперсной фазе могут быть нити, волокна, пленки и капилляры. Все они имеют один или несколько размеров, которые определяют дисперсность. Поэтому различают трех-, двух- и одномерные дисперсные системы. Размер и дисперсность трехмерных тел определяются в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

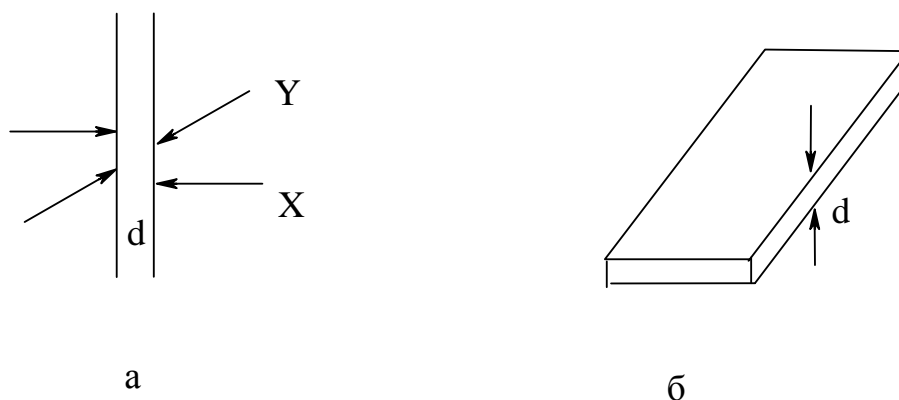


Рис. 1. Двух- (а) и одномерная (б) дисперсные фазы

Из трех размеров дисперсность двумерных тел характеризуется двумя (рис. 3 а), измеряемыми в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Третьим размером является длина нити, волокна или капилляра. В случае одномерных тел (рис. 3 б) только один размер определяет дисперсность – это толщина мембраны или пленки, а два других характеризуют размеры самого тела.

IV. Классификация по структуре

Все дисперсные системы можно разделить на *свободнодисперсные*, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться свободно (суспензии, эмульсии, золи и т.д.) и *связнодисперсные*, в которых одна из фаз не перемещается свободно, т.к. структура закреплена (капиллярно-пористые тела, мембраны, гели, студни, пены, твердые растворы).

V. Классификация по межфазному взаимодействию

Согласно этой классификации различают *лиофильные* и *лиофобные* коллоидные растворы. Взаимодействие между частицами дисперсной фазой и дисперсионной среды, которое обусловлено межмолекулярными силами на

границе раздела фаз, протекает всегда, но степень его проявления различна. В связи с этим, дисперсные системы могут быть *лиофильными*, для которых характерно сильно межмолекулярное взаимодействие частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. Такие системы термодинамически устойчивы ($\Delta G \leq 0$) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Системы, в которых взаимодействие между фазами слабое, называются *лиофобными*. Для них самопроизвольного диспергирования не происходит.

Оптические свойства дисперсных систем

Оптические свойства дисперсных систем зависят от размеров частиц. Для средне- и грубодисперсных систем они определяются законами геометрической оптики. Т.е. при падении светового луча с частицами дисперсной фазы может происходить преломление, отражение и поглощение света. Иначе ведут себя частицы высокодисперсных систем, размеры которых не превышают 0.1 мкм. Если размер частиц a , меньше десятой части длины волны света λ , т.е. $a < 0.1\lambda$, то наблюдается оптическое явление, характерное только для этого класса систем – *рассеяние света*. В таких неоднородных средах световые волны под действием частиц дисперсной фазы меняют свое направление, и рассеяние проявляется как несобственное свечение частиц. Рассеяние произойдет, если частицы дисперсной фазы неэлектропроводны, а расстояние между ними меньше длины волны падающего света.

Интенсивность рассеяния света I_p описывается уравнением Рэлея:

$$I_p = I_0 24\pi \frac{v_c V}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2, \quad (5)$$

где I_0 – интенсивность падающего света;

v_c и V – численная концентрация и объем отдельной частицы;

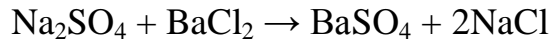
λ - длина волны падающего света;

n_1 и n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

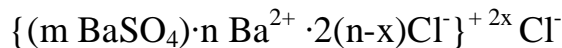
В качестве примера можно рассмотреть жемчуг, который представляет собой образование, развивающееся в теле моллюсков и представляет дисперсную систему Т/Т. Каждая жемчужина состоит из ядра и оболочки. Тело жемчужины формируется из концентрических слоев мельчайших, одинаково направленных призматических кристаллов карбоната кальция в форме арагонита, а поверхностные слои – из его пластинчатых кристаллов толщиной до 2 мкм, и шириной до 3-30 мкм. Каждый из призматических и пластинчатых кристаллов находится в тонкой оболочке органического вещества – конхиолина, который образует сплошную матрицу с диспергированными в ней кристалликами арагонита. Перламутровый оттенок жемчужин обусловлен сочетанием оптических эффектов большого количества упорядоченных мельчайших кристаллов, составляющих твердую дисперсную фазу.

Строение мицелл различных зелей

Мицелла - это отдельная частица дисперсной фазы коллоидной системы с жидкой дисперсной средой. Рассмотрим образование мицеллы на примере реакции хлорида бария с сульфатом натрия.



Избыток одного из компонентов действует как стабилизатор коллоидного раствора. Пусть в избытке находится BaCl_2 . Вначале образуется агрегат мицеллы, являющийся мельчайшим кристалликом. (Рис. 2)



Агрегат _____.

Ядро _____.

Частица _____.

Мицелла _____.

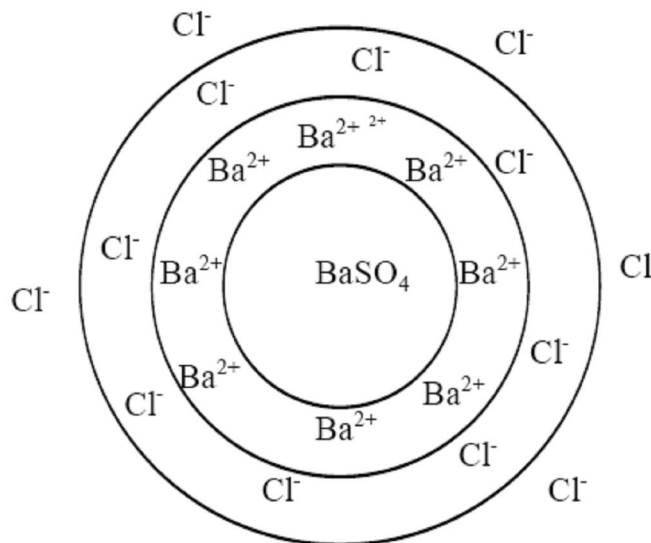


Рис. 2. Схематическое строение коллоидной мицеллы

На поверхности кристалла BaSO_4 имеются вакантные места, которые занимают ионы Ba^{2+} . Т.е, ионы Ba^{2+} вследствие избирательной адсорбции достраивают кристаллическую решетку. Они придают поверхности ядра положительный заряд и называются *потенциалопределяющими ионами*. Ионы Cl^- , образующиеся при диссоциации BaCl_2 , имеют отрицательный заряд (противоположный) заряду поверхности. Под действием электростатических сил ионы Cl^- притягиваются к ядру, нейтрализуя его заряд. Эти ионы носят название *противоионов*.

Противоионы находятся в тепловом движении. Часть противоионов ($n-x$) находящихся в непосредственной близости от ядра, связаны с ним кроме

электростатических сил адсорбционными силами, образуя адсорбционный слой. Агрегат вместе со слоем потенциалопределяющих ионов и противоионов называется *коллоидной частицей*, которая имеет электрический заряд (совпадающий с зарядом потенциалопределяющего слоя).

Другая часть противоионов (х), вследствие теплового движения и электростатического отталкивания между одноименными ионами, находится на некотором удалении от ядра, образуя диффузионный слой. Заряды потенциалопределяющих ионов и противоионов полностью скомпенсированы, поэтому мицелла электронейтральна.

Типы потенциалопределяющих ионов

Потенциалопределяющим ионом может быть любой ион, способный достраивать кристаллическую решетку нерастворимого соединения. Различают три типа потенциалопределяющих ионов:

- 1) ионы одноименные с ионами агрегата;
- 2) ионы, имеющие близкое строение по отношению к ионам кристаллической решетки;
- 3) органические ионы большого размера, обладающие высокой адсорбционной способностью, например, соли жирных кислот, являющихся стабилизаторами латексов.

Принципы построения мицелл

- 1) Агрегат мицеллы должен быть нерастворимым соединением;
- 2) Потенциалопределяющими ионами могут быть ионы, входящие в дисперсную фазу, изоморфные им ионы, органические ионы с высокой адсорбционной способностью;
- 3) Противоионы образуют с потенциалопределяющим ионом растворимое соединение;
- 4) Мицелла в целом электронейтральна.

1.1 Примеры решения задач

Задача 1.

В сосудах диаметр капель эмульсии масла зависит от способа приготовления и при ручном взбалтывании составляет 20 мкм, а при машинном перемешивании 4 мкм. Определить дисперсность, удельную поверхность дисперсной фазы, а также отношение этих величин, если плотность масла равна $1.1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение

Определяем дисперсность по формуле:

$$D_{\text{маш}} = \frac{1}{a} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-6}} = 2.5 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$$

$$D_{руч} = \frac{1}{a} = \frac{1}{20 \cdot 10^{-6}} = 5 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$$

Рассчитываем удельную поверхность:

$$S_{уд}^{маш} = \frac{6}{a \cdot \rho} = \frac{6}{4 \cdot 10^{-6} \cdot 1.1 \cdot 10^3} = 13.6 \cdot 10^2 \text{ м}^2$$

$$S_{уд}^{руч} = \frac{6}{20 \cdot 10^{-6} \cdot 1.1 \cdot 10^3} = 2.72 \cdot 10^2 \text{ м}^2$$

$$\frac{D_{маш}}{D_{руч}} = \frac{2.5 \cdot 10^5}{5 \cdot 10^4} = 5; \quad \frac{S_{уд}^{маш}}{S_{уд}^{руч}} = \frac{13.6 \cdot 10^2}{2.72 \cdot 10^2} = 5$$

Задача 2.

Массовая концентрация мучной пыли в воздухе рабочих зон помещения мукомольных предприятий составляет 4.2 мг/м^3 . Определить численную концентрацию мучной пыли, если средний диаметр частиц составляет 3.7 мкм , а их плотность $1.1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi r^3; \quad V_ч = \frac{V_M}{V_1 \cdot \rho} = \frac{4.2 \cdot 10^{-6}}{\frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (1.85 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 1.1 \cdot 10^3} = 1.44 \cdot 10^8 \text{ м}^3$$

В 1 м^3 воздуха содержится 14400 млн. частиц, или в 1 см^3 14400 частиц.

1.2 Задачи для самостоятельного решения

1. На пакетах молока указано, что содержание жира составляет 3.2%. Определить объем дисперсной фазы в упаковке вместимостью 1 литр и численную концентрацию дисперсной фазы, если диаметр жировых капель равен 85 мкм. Чему равна численная концентрация в расчете на 1 м^3 .
2. Оцените размер частиц SrSO_4 , зная, что их растворимость на 3 масс.% больше растворимости крупных кристаллов. Межфазное натяжение при 298К примите равным 85 мДж/м^2 , плотность SrSO_4 3.96 г/см^3 .
3. Суспензия кварца содержит сферические частицы, причем 30% объема приходится на частицы, имеющие радиус $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, а объем остальных – на частицы радиуса $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Какова удельная поверхность кварца?
4. Поток света с длиной волны $\lambda = 528 \text{ нм}$, проходя через эмульсию CCl_4 в воде толщиной слоя $l = 5 \text{ см}$, ослабляется в результате светорассеяния в 2 раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если ее объемное содержание

$C_v = 0.8 \%$, показатель преломления CCl_4 $n_1=1.460$, воды $n_2=1.333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бера.

5. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом 3.5 см^3 . Определите, на сколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути примите равным 0.475 Дж/м^2 .
6. Золь сернокислого бария получен смешением равных объемов растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 . Написать формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к аноду?
7. Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом гидролиза FeCl_3 . Напишите формулу мицеллы, если считать, что стабилизатором золя является раствор оксихлорида железа.
8. Написать формулу мицеллы AgI , если в качестве стабилизатора взят нитрат серебра. Каков знак заряда коллоидных частиц?
9. Гидрозоль сернистой ртути получен пропусканием H_2S через водный раствор оксида ртути. Написать уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы, если стабилизатором является H_2S . Каков знак заряда коллоидных частиц?
10. Заряд частицы гидрозоля SiO_2 возникает в результате диссоциации кремниевой кислоты, образующейся на поверхности коллоидных частиц при взаимодействии поверхностных молекул SiO_2 с H_2O . Написать формулу мицеллы золя.

1.3 Контрольные вопросы

1. Дайте определение дисперсных систем.
2. Какие существуют классификации дисперсных систем?
3. Методы получения дисперсных систем.
4. Почему небо днем имеет голубую окраску. А на закате красную?
5. Каким образом определяется размер частиц дисперсных систем?
6. Дайте понятие монодисперсных и полидисперсных систем.
7. Что такое “удельная поверхность”?
8. По каким признакам можно провести классификацию дисперсных систем?
9. Дать классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
10. Дать классификацию дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы.
11. Как классифицируются дисперсные системы по виду дисперсной фазы?
12. Как классифицируются дисперсные системы по структуре?
13. Каким образом проводится классификация дисперсных систем по межфазному взаимодействию?

14. Назовите методы получения дисперсных систем.
15. Назовите способы перевода осадка в коллоидный раствор.
16. Что такое коллоидная мицелла?
17. Назовите принципы построения коллоидной мицеллы.
18. Назовите три типа потенциалопределяющих ионов.

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Наличие межфазной поверхности в дисперсных системах обуславливает еще одну важную особенность этих систем – все они обладают поверхностной энергией. При постоянстве температуры и давления поверхностная энергия представляет собой свободную энергию Гиббса G_s межфазной поверхности, которая определяется поверхностным натяжением σ и величиной площади межфазной поверхности S :

$$G_s = \sigma S. \quad (6)$$

Поверхностное натяжение определяется природой взаимодействующих фаз гетерогенной системы. Если рассмотреть молекулы в объеме жидкости и на поверхности раздела фаз вода-газ, то за счет нескомпенсированности межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, молекула на поверхности будет не полностью реализовывать свою способность к взаимодействию и в связи с этим обладает избытком энергии. Этот избыток не компенсируется, а отнесенный к единице площади раздела фаз, будет характеризовать *удельную поверхностную энергию*. Так, согласно уравнениям первого и второго начала термодинамики для гетерогенной системы изменение функции Гиббса равно:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds, \quad (7)$$

где S – энтропия, T – температура, V – объем, P – давление, s – площадь.

Если p , T – величины постоянные и $dG = \sigma ds$, то $\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,p}$. Аналогично

можно выразить поверхностное натяжение индивидуальной жидкости через другие термодинамические функции при соответствующих постоянных параметрах:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,p}, \quad (8)$$

т.е. *поверхностное натяжение* - это избыток свободной энергии, отнесенный к единице поверхности, возникающий при переходе молекулы из объема в поверхностный слой (или работа образования единицы поверхности).

Взаимосвязь поверхностного натяжения с полной поверхностной энергией (внутренней энергией единицы поверхностного слоя) U_s выражается уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad \text{или} \quad U_s = \sigma + q_s, \quad (9)$$

где q_s – теплота образования единицы площади поверхности.

Поверхностная энергия G_s является частью свободной энергии системы в целом. В самопроизвольных процессах эта энергия может быть снижена либо за

счет уменьшения площади поверхности и изменения ее формы (кривизны), либо за счет снижения поверхностного натяжения. Первое характерно для таких процессов как коагуляция, второе наблюдается в ряде поверхностных явлений (физическая адсорбция, адгезия, смачивание, образование ДЭС).

Изменение кривизны поверхности, обусловленное стремлением системы к минимуму поверхностной энергии, ведет не только к изменению площади поверхности, но и к появлению избыточного давления внутри фаз. Взаимосвязь между избыточным внутренним давлением в теле Δp и кривизной его поверхности выражается уравнением Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \frac{ds}{dV}, \quad (10)$$

или, для сферической поверхности радиусом r

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (11)$$

Как следует из уравнения Лапласа, в зависимости от знака кривизны, давление внутри тела с искривленной поверхностью может быть либо выше давления внутри того же тела с плоской поверхностью (при положительной кривизне), либо ниже (при отрицательной кривизне). Появление избыточного давления внутри тел с искривленной поверхностью объясняет такие явления, как подъем или опускание жидкости в капиллярах в зазорах между плоскими пластинами. В связи с этим величину Δp часто называют *капиллярным давлением*.

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

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{\sigma V_M}{RT} \frac{ds}{dV}, \quad (12)$$

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*:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma V_M}{RT r}. \quad (13)$$

Согласно этому уравнению конденсация пара в капилляре с вогнутым мениском жидкости происходит при давлении более низком, чем конденсация на плоской поверхности той же жидкости. Форма мениска жидкости в капилляре (выпуклая или вогнутая) является результатом проявления поверхностного явления, называемого смачиванием. *Смачивание* – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых является газом (обычно воздухом).

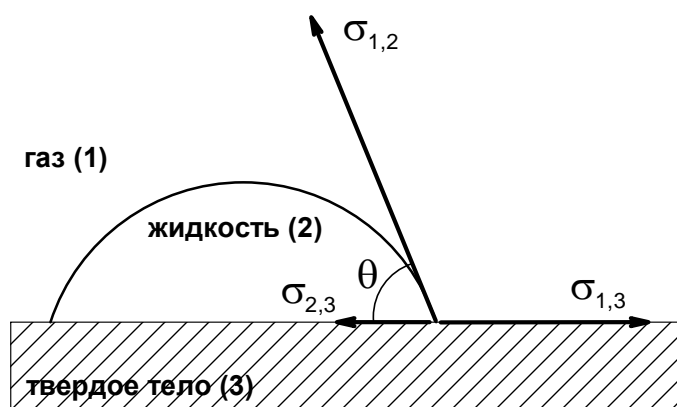


Рис. 3. Капля жидкости на твердой поверхности

Угол θ (рис. 3), который образован касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, и имеет вершину на линии раздела трех фаз, называется *краевым углом* или *углом смачивания*. Поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию, приходящуюся на единицу площади, или как силу, действующую на единицу длины. В условии равновесия:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} - \sigma_{1,2} \cos \theta. \quad (14)$$

Это соотношение называется *законом Юнга*.

Величина поверхностного натяжения на границе двух конденсированных фаз определяется межмолекулярным взаимодействием этих фаз, т.е. – *адгезией*. Адгезия является результатом стремления системы к уменьшению поверхностной энергии, поэтому это самопроизвольный процесс. *Когезия* – взаимодействие (сцепление) молекул, атомов, ионов внутри одной фазы (гомогенной части системы). *Работа когезии* – затрата энергии на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади. Так, если при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе с газом.

2.1 Примеры решения задач

Задача 1.

При конденсации тумана, состоящего из капель кадмия, образовалось $12 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ 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.

Решение

Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению

$$G_s = \sigma S$$

Связь между удельной поверхностью $S_{уд}$, поверхностью S , объемом V и дисперсностью D выражается соотношением:

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = 6D$$

Поверхность капель тумана составляет $S = 6DV$.

Дисперсность капель кадмия равна

$$D = \frac{G_s}{\sigma 6V} = \frac{53}{570 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 12.5 \cdot 10^{-6}} = 1.24 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$$

Диаметр капель кадмия

$$a = 1/D = 8.1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

Задача 2.

Рассчитайте давление насыщенных паров (p) над каплями воды с дисперсностью $D = 0.1 \text{ нм}^{-1}$ при температуре 293 К . Давление паров воды над плоской поверхностью при этой температуре $p_s = 2338 \text{ Па}$, плотность воды 0.998 г/см^3 , поверхностное натяжение воды 72.7 мДж/м^2 .

Решение

Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара выражается из уравнения Кельвина:

$$\ln \frac{P}{P_s} = \frac{2\sigma V_M}{RT_r} = \frac{2\sigma M 2D}{RT\rho}$$

$$\ln \frac{P}{P_s} = \frac{2 \cdot 0.0727 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^8}{0.988 \cdot 8.31 \cdot 293} = 0.21; \quad \frac{P}{P_s} = 1.23$$

$$P = 1.23 \cdot 2338 = 2875 \text{ Па}$$

Задача 3.

В воздухе, содержащем пары воды, образуется туман при температуре 270.8K (коэффициент пересыщения равен 4.21). Рассчитайте критический размер ядер конденсации и число молекул, содержащихся в них. Поверхностное натяжение воды 74 мДж/м², мольный объем воды 18·10⁻⁶ м³/моль.

Решение

Радиус равновесного зародыша в зависимости от пересыщения системы определяется по уравнению Кельвина:

$$\ln \frac{P}{P_s} = \ln \gamma = \frac{2\sigma V_M}{RT r}, \text{ откуда } r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \gamma}$$
$$r = \frac{2 \cdot 74 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8.31 \cdot 270.8 \cdot \ln 4.21} = 0.82 \text{ нм}$$

Число молекул N в одном зародыше:

$$N = \frac{V_{яд} \cdot N_A}{V_M} = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot (8.2 \cdot 10^{-10})^3}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 78$$

Задача 4.

Для 0.1 % раствора эфира сахарозы, поверхностное натяжение которого составляет 30 мДж/м², определить равновесную работу адгезии и когезии, работу адгезии к пузырьку, если краевой угол смачивания к твердой поверхности равен 15°.

Решение

Определяем равновесную работу когезии:

$$W_k = 2\sigma_{жг} = 2 \cdot 30 = 60 \text{ мДж/м}^2$$

Равновесная работа адгезии:

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta) = 30(1 + \cos 15) = 59 \text{ мДж/м}^2$$

Работу адгезии к пузырьку рассчитывают по формуле:

$$W_a = \sigma_{жг} (1 - \cos \theta) = 30(1 - \cos 15) = 1.02 \text{ мДж/м}^2$$

2.2 Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте поверхностное натяжение ртути, если в стеклянном капилляре радиусом 0.16·10⁻³ м столбик ее опустился на 0.012 м ниже уровня ртути в

сосуде. Плотность ртути равна $13.6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Краевой угол смачивания равен 130° .

2. Вычислите поверхностное натяжение глицерина, если в стеклянном капилляре с радиусом $0.4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ он поднимается на высоту $27 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Плотность глицерина равна $1.26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Краевой угол смачивания равен нулю.
3. Две вертикальные параллельные пластинки частично погружены в жидкость на расстоянии $d = 1 \text{ мм}$ друг от друга. Угол смачивания θ пластинок жидкостью составляет 30° . Поверхностное натяжение жидкости $\sigma = 65 \text{ мДж/м}^2$, разность плотностей жидкости и воздуха $\Delta\rho = 1 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте избыточное давление в жидкости и силу взаимного притяжения пластинок, если их размер $5 \times 5 \text{ см}$.
4. Рассчитайте работу адгезии W_a ртути к стеклу при 293 К , если известен краевой угол смачивания $\theta = 130^\circ$. Поверхностное натяжение ртути $\sigma = 475 \text{ мДж/м}^2$. Найдите коэффициент растекания f ртути по стеклу.
5. Чтобы стряхнуть ртуть в медицинском термометре, нужно создать ускорение $10g$. Рассчитайте диаметр перетяжки в капилляре термометра, если поверхностное натяжение ртути 0.475 Дж/м^2 , длина столбика ртути выше перетяжки – 5 см , плотность ртути 13.54 г/см^3 .
6. Рассчитайте межфазное натяжение в системе CaF_2 – вода, зная, что растворимость частиц CaF_2 диаметром 0.3 мкм превышает растворимость крупных кристаллов (при 293 К) на $18 \text{ масс.}\%$. Плотность CaF_2 примите равной 2.5 г/см^3 .
7. На какую высоту поднимается вода между двумя вертикальными пластинами, частично погруженными в эту жидкость, если расстояние между ними $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Плотность и поверхностное натяжение воды соответственно равны 0.997 г/см^3 и 71.96 мДж/м^2 . Краевой угол смачивания принимается $= 0$.
8. Ответьте, растекается ли раствор валериановой кислоты по поверхности ртути, исходя из следующих данных:

$$\sigma_{\text{раствор-воздух}} = 25 \text{ мДж/м}^2;$$

$$\sigma_{\text{ртуть-воздух}} = 475 \text{ мДж/м}^2;$$

$$\sigma_{\text{раствор-ртуть}} = 328 \text{ мДж/м}^2.$$

Ответ поясните.

9. Рассчитайте работу адгезии в системе вода-графит, зная, что краевой угол равен 90° , а поверхностное натяжение воды составляет 71.96 мДж/м^2 . Определите коэффициент растекания воды на графите.
10. Рассчитайте работу адгезии W_a ртути к стеклу при 293 К , если известен краевой угол $\theta = 130^\circ$. Поверхностное натяжение ртути $\sigma = 475 \text{ мДж/м}^2$. Найдите коэффициент растекания f ртути по поверхности стекла.

11. Вычислите коэффициент растекания и определите, будет ли растекаться нормальный гексан по воде, если работа когезии для гексана 0.0368 Дж/м^2 , а работа адгезии гексана к воде 0.0401 Дж/м^2 .
12. Экспериментально получено значение коэффициента растекания гептанола по воде, равное 37 мН/м . Рассчитайте межфазное натяжение на границе вода - гептанол, принимая значения поверхностных натяжений воды и гептанола соответственно 71.96 и 26.1 мН/м .
13. Краевой угол воды на парафине равен 111° при 298 К . Для 0.1 М раствора бутиламина в воде поверхностное натяжение составляет 56.3 мДж/м^2 , краевой угол на парафине 92° . Рассчитайте поверхностное давление пленки бутиламина, адсорбированной на поверхности раздела фаз парафин-вода. Поверхностное натяжение воды 71.96 мДж/м^2 .
14. Определите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре диаметром $d=1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ она поднимается на высоту $h=32.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Плотность жидкости 1000 кг/м^3 . Краевой угол смачивания равен 0° .

2.3 Контрольные вопросы

1. Применение явлений смачивания. Флотация.
2. На основе представления о смачивании объясните моющее действие ПАВ.
3. Выберите нужный вариант ответа. Поверхностное натяжение есть частная производная функции Гиббса при постоянстве следующих параметров:
 - а) Энтропии S , объеме V , числе молей компонентов n ;
 - б) S , давлении p , n ;
 - в) температуре T , P , n ;
 - г) T , V , n ?
4. Выберите процессы, которые ведут к снижению поверхностной энергии:
 - а) разрыв молекулярных связей и переход молекул из объема на поверхность;
 - б) самопроизвольная адсорбция других веществ;
 - в) дробление тела (диспергирование);
 - г) повышение температуры;
 - д) агрегация;
 - е) ориентация поверхностных молекул.
5. С точки зрения коллоидной химии объясните причину разрушения горных пород.
6. Объясните, почему водяные пауки могут свободно перемещаться по поверхности воды.
7. В каком случае пар конденсируется при более низких давлениях?
 - а) над плоской поверхностью;

- б) в капиллярах при смачивании конденсатом стенок капилляра;
- в) в капиллярах при несмачивании конденсатом стенок капилляра.

В соответствии с каким законом?

8. Вывод коэффициента растекания Гаркинса (через изменение энергии Гиббса).
9. Каким критерием определяется степень смачивания?
10. Дайте понятие адгезии.

3. АДСОРБЦИЯ

Количественно величину адсорбции компонента характеризуют числом молей этого компонента, находящихся в поверхностном слое адсорбционной системы, отнесенным либо к единице площади поверхности адсорбента, либо к единице его массы:

$$A = \frac{V_s c_s}{s} = hc, \quad (15)$$

где A – величина адсорбции, выраженная в данном случае в моль/м²; V_s и h – объем и толщина поверхностного слоя; c – равновесная концентрация компонента (адсорбата) в объеме поверхностного слоя.

Величину A называют *абсолютной адсорбцией*, на практике его определить очень сложно (из-за неизвестных значений V_s и h), поэтому чаще используют гиббсовскую адсорбцию или *избыточную адсорбцию* Γ , величину которой можно выразить через характеристики поверхностного слоя и объемной фазы:

$$\Gamma = \frac{V_s(c_s - c)}{s} = \frac{V_s c_s - V_s c}{s} = A - hc, \quad (16)$$

где c – равновесная концентрация адсорбата в объемной фазе, за пределами поверхностного слоя.

Согласно уравнению (16) гиббсовская адсорбция - это избыток числа молей компонента в объеме поверхностного слоя по сравнению с числом молей компонента в равном объеме объемной фазы, отнесенный к единице площади поверхности.

Величину адсорбции Γ можно рассчитать и не зная характеристик поверхностного слоя:

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c)}{s}, \quad (17)$$

где V – объем фазы (например, раствора), включающий поверхностный слой; c_0 – начальная концентрация адсорбата в объеме фазы (до адсорбции).

Для разбавленного раствора адсорбата связь между адсорбцией Γ и понижением поверхностного натяжения σ выражается через фундаментальное уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (18)$$

Из этого уравнения следует, что если $\Gamma > 0$, т.е. если адсорбат переходит из объемной фазы в поверхностный слой, производная $d\sigma/dc$ отрицательна и это означает, что адсорбция вызывает снижение поверхностного натяжения (*вещество поверхностно-активно*).

Производная $d\sigma/dc$, найденная при $c \rightarrow 0$ и взятая с обратным знаком, характеризует способность данного вещества снижать поверхностное натяжение раствора и называется *поверхностной активностью* – g . Эта величина является важнейшей характеристикой ПАВ, определяющей их свойства и применение (размерность Дж·м·моль⁻¹ или Н·м²·моль⁻¹; СГС – эрг·см·моль⁻¹).

В результате адсорбции происходит снижение поверхностного натяжения адсорбата на величину $\Delta\sigma$ определяется по *уравнению Шишковского*:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc), \quad (19)$$

где σ и σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора концентрации c ; a и b – коэффициенты. Параметр a является константой для всего гомологического ряда и сохраняет свое значение и для многих других ПАВ, тогда как величина b увеличивается в 3-3.5 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

В случае мономолекулярной адсорбции ПАВ на энергетически однородной поверхности применяют *уравнение Ленгмюра*:

$$A = A_\infty \frac{b}{1 + bc}. \quad (20)$$

A_∞ характеризует предельную величину адсорбции, когда адсорбционный слой толщиной в одну молекулу полностью заполняет поверхность раздела фаз (*емкость монослоя* – θ). Предельная адсорбция равна:

$$A_\infty = \frac{a}{RT}, \quad (21)$$

где a – коэффициент в уравнении Шишковского.

Коэффициент b в уравнении Шишковского и Ленгмюра имеет определенный физический смысл – он характеризует константу равновесия адсорбционного процесса, когда скорость процесса адсорбции и десорбции равны и отсутствует изменение химического потенциала. Постоянство значений a для всего гомологического ряда говорит о том, что в насыщенном адсорбционном слое, при значениях адсорбции, приближающихся к предельной, число молекул ПАВ, уменьшающееся на единицы площади поверхности, не зависит от длины молекулы. Это означает, что молекулы ПАВ ориентируются перпендикулярно к поверхности и адсорбция определяется только поперечным сечением молекулы:

$$A_\infty = \frac{1}{N_A s_1}. \quad (22)$$

Величина $s_1 = 1/\Gamma_\infty$ представляет собой площадь, занимаемую молекулой ПАВ в плотном адсорбционном слое.

3.1 Примеры решения задач

Задача 1.

Адсорбция растворенного в воде ПАВ на поверхности ртуть-вода подчиняется уравнению Ленгмюра. При концентрации ПАВ 0.2 моль/л степень заполнения поверхности составляет 0.5. Рассчитайте поверхностное натяжение ртути на границе с раствором при 298 К и концентрации ПАВ в растворе 0.1 моль/л. Предельное значение площади, занимаемой молекулой ПАВ на поверхности $S_0=0.2 \text{ Нм}^2$, поверхностное натяжение ртути на границе с водой составляет 0.373 Дж/м^2 .

Решение

Зависимость поверхностного σ натяжения от концентрации ПАВ определяется по уравнению Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 + bc)$$

Константу равновесия b определяем из уравнения Ленгмюра:

$$\theta = \frac{bc}{1+bc}; \quad \text{откуда} \quad b = \frac{\theta}{c(1-\theta)} = \frac{0.5}{0.2 \cdot 0.5} = 5 \text{ л / моль}$$

Емкость монослоя A_∞ находим из соотношения:

$$A_\infty = \frac{1}{S_0 N_A} = \frac{1}{20 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{ моль / м}^2$$

Зная b и A_∞ рассчитываем поверхностное натяжение σ ртути на границе с раствором по уравнению:

$$\sigma = 0.373 - 8.3 \cdot 10^{-6} \cdot 8.31 \cdot 298 \ln(1 + 5 \cdot 0.1) = 0.365 \text{ Дж / м}^2$$

Задача 2.

Какую часть от абсолютной адсорбции составляет избыточная адсорбция, если в результате адсорбции концентрация адсорбата увеличилась в 17 раз?

Решение

Согласно условию задачи концентрация адсорбата в адсорбционном слое $C_B=17C$.

Определяем избыточную адсорбцию:

$$\Gamma = A - ch = C_B - ch = h(C_B - C)$$

Отношение избыточной и абсолютной адсорбции:

$$\frac{\Gamma}{A} = \frac{(C_B - C)h}{C_B h} = \frac{17C - C}{17C} = \frac{16}{17} = 0.941$$

Задача 3.

Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 гр. эмульсии бензола в воде с концентрацией 75 мас.% и дисперсностью $D = 2 \text{ мкм}^{-1}$ при температуре 313 К, плотность бензола при этой температуре $\rho = 0.858 \text{ г/см}^3$; поверхностное натяжение $\sigma = 32 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma/dT = -0.13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Решение

Полная поверхностная энергия U_s рассчитывается по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$U_s = \left[\sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) \right] S$$

Поверхность S капель бензола 75% эмульсии массой 5 гр. составляет:

$$S = 6VD = 6D \frac{m}{\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 0.75 \cdot 10^{-3}}{858} = 52.4 \text{ м}^2$$

$$\text{Отсюда } U_s = [32 \cdot 10^{-3} + 0.13 \cdot 10^{-3} \cdot 313] \cdot 52.4 = 3.81 \text{ Дж}$$

Задача 4.

Определить по уравнению Ленгмюра адсорбцию пропионовой кислоты, поверхностное натяжение раствора которой равно 55.6 кДж/м^2 . Концентрация кислоты в растворе 0.5 моль/л , коэффициент b в уравнении Ленгмюра 7.73 л/моль , поверхностное натяжение воды при 295 К 71.96 кДж/м^2 .

Решение

$$\Gamma_\infty = \frac{\sigma_0 - \sigma}{RT \ln(1 + bc)} = \frac{(71.96 - 55.6)10^{-3}}{8.314 \cdot 295 \cdot \ln(1 + 0.5 \cdot 7.73)} = 4.179 \text{ моль/л}$$

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bc}{1 + bc} = 4.179 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0.5 \cdot 7.73}{1 + 0.5 \cdot 7.73} = 3.32 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

3.2 Задачи для самостоятельного решения

1. Определить энергию Гиббса G_s поверхности капель водяного тумана массой $m = 4 \text{ гр.}$, при $T = 293 \text{ К}$, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 72.7 \text{ мДж/м}^2$, плотность воды $\rho = 0.998 \text{ г/см}^3$; дисперсность частиц $D = 50 \text{ мкм}^{-1}$.

- Вычислить длину молекулы органического соединения на поверхности раздела вода-воздух, если площадь занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое $S_0 = 2.5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$, плотность органического вещества $\rho = 852 \text{ кг/м}^3$, его молекулярная масса $76 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.
- При измерении адсорбции газообразного азота на активном угле при 194,4 К были получены следующие данные:

$p, 10^{-3}, \text{ Па}$	1.9	6.1	18.0	33.7	68.9
$A, \text{ м}^3/\text{кг}$	5.1	14.3	23.6	32.6	40.8

Рассчитайте постоянные в уравнении Ленгмюра и удельную поверхность активного угля, принимая плотность газообразного азота равной 1.25 кг/м^3 , а площадь, занимаемую одной молекулой азота на поверхности адсорбента, равной 0.16 нм^2 .

- При 293 К и концентрации пропионовой кислоты 0.1 кмоль/м^3 коэффициенты уравнения Шишковского $a = 12.8 \cdot 10^{-3}$, $b = 7.16$. Определить адсорбцию и поверхностную активность.
- При какой концентрации поверхностное натяжение валериановой кислоты будет равно 52.1 мДж/м^2 , если при 273 К коэффициенты уравнения Шишковского $a = 14.72 \cdot 10^{-3}$, $b = 10.4$.
- Как увеличится свободная поверхностная энергия капель, содержащихся в 1 кг майонеза, по сравнению с нераздробленной его массой площадью $0.65 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$? Чему равно внутреннее давление и приращение энергии Гиббса для капель жировой фракции майонеза диаметром 35 мкм? Плотность жировой фракции $0.9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; межфазное поверхностное натяжение 55 мДж/м^2 ; мольный объем жира $0.19 \text{ м}^3/\text{моль}$.
- Определить площадь, приходящуюся на одну молекулу анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, и толщину моноадсорбционного слоя на границе с воздухом, если предельная адсорбция Γ_∞ равна $6 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$.
- Предельная адсорбция валериановой кислоты равна $4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$. Рассчитайте коэффициенты уравнения Шишковского, если известно, что раствор валериановой кислоты концентрации 4 ммоль/л при 293 К снижает поверхностное натяжение на 2 мДж/м^2 .
- Рассчитайте избыточное давление внутри капель бензола, равновесных с паром, если удельная поверхность системы составляет $6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, а поверхностное натяжение бензола 28.87 мДж/м^2 при 293 К.

3.3 Контрольные вопросы

1. Поверхность раздела и поверхностный слой. Особые свойства вещества в поверхностном слое.
2. Что называется поверхностным натяжением? Факторы, влияющие на поверхностное натяжение.
3. Ответьте (да, нет) на следующие утверждения:
 - а) поверхностная активность может быть только положительной;
 - б) поверхностная активность адсорбируемого вещества тем больше, чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением его концентрации;
 - в) вещество считается поверхностно-активным, если $(d\sigma/dc) > 0$;
 - г) при увеличении длины углеводородного радикала ПАВ поверхностная активность уменьшается.
4. Какие вещества называются ПАВ? Особенности их строения на границе раздела жидкость-газ.
5. Коллоидные растворы ПАВ, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).
6. Что такое адсорбция? Виды адсорбции. Единицы измерения.
7. Изотерма, изопикна, изостера адсорбции.
8. Энтальпия и энтропия адсорбции.
9. Что такое давление “двумерного газа”?
 - а) давление газа на стенки сосуда в двухмерной плоскости;
 - б) разность поверхностных натяжений чистого вещества и поверхностной пленки ПАВ на его поверхности;
 - в) давление смеси двух газов над искривленной поверхностью жидкости;
 - г) все 3 варианта;
 - д) ни один из приведенных вариантов.
10. Вывод уравнения Шишковского.
11. Что такое поверхностная активность; какие вещества называются ПАВ и какие ПИВ?
12. Каким образом можно определить поверхностную активность?
13. Что такое изотерма, изобара, изопикна адсорбции?
14. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Как определить A_{∞} и b графическим способом?
15. Объясните физический смысл констант в уравнении Ленгмюра.
16. Какая связь существует между уравнением адсорбции Гиббса и Ленгмюра?
17. Напишите уравнение БЭТ. Как определяют константы в уравнении БЭТ?
18. В чем заключаются основные положения теории мономолекулярной адсорбции?
19. Основные положения полимолекулярной адсорбции Поляни?

4. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Кроме *кинетической устойчивости* систем, которая определяет способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды, существует *агрегативная утойчивость*. Агрегативная устойчивость определяется способностью системы к сохранению степени дисперсности. Причинами агрегативной устойчивости является наличие двойного электрического слоя и возникновение адсорбционно-сольватных слоев при взаимодействии частиц со средой, что препятствует их слипанию. Потеря агрегативной устойчивости может произойти в результате коагуляции, изотермической перегонки и др.

Устойчивость лиофобных коллоидных систем определяется скоростью процесса коагуляции. Согласно теории кинетики коагуляции М. Смолуховского, применительно к монодисперсной системе, в разбавленной системе вероятность одновременного столкновения трех частиц мала, поэтому можно учитывать соударение только двух частиц, и описание коагуляции сведется к рассмотрению серии последовательных бимолекулярных реакций между двумя одиночными частицами, одиночной и двойной и т.д. Частота столкновения (J) m -мерной частицы (агрегата, содержащего m первичных частиц) с n -мерной чатицей определяется их концентрациями n_m и n_n :

$$J = k_{mn} n_m n_n. \quad (23)$$

Константа скорости этого процесса слабо зависит от размеров частиц и при их близких размерах равна:

$$k = k_{mn} \approx \frac{8kT}{3\eta}, \quad (24)$$

где η - вязкость дисперсионной среды.

При каждом столкновении два агрегата объединяются в один. Изменение суммарного числа агрегатов n_Σ всех размеров (от $m = 1$ до $m \approx 30$) во времени описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{dn_\Sigma}{dt} = -kn_\Sigma^2. \quad (25)$$

Решение этого уравнения дает уравнение Смолуховского:

$$n_\Sigma = \frac{n_0}{1 + kn_0 t} = \frac{n_0}{1 + t/t_k}. \quad (26)$$

Здесь *время коагуляции* $t_k = 1/kn_0$, представляет собой время уменьшение числа агрегатов вдвое, определяется исходной концентрацией системы n_0 , вязкостью дисперсионной среды и температурой:

$$t_k = \frac{3\eta}{8n_0kT} \cdot \quad (27)$$

Константа k определяется соотношением:

$$k = k_\sigma P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{или} \quad k = \frac{8k_B T}{3\eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (28)$$

где k_σ – константа скорости быстрой коагуляции; P – стерический множитель, учитывающий благоприятные пространственные расположения частиц при столкновении; ΔE – потенциальный барьер; k_B – константа Больцмана; η – вязкость дисперсионной среды.

При значительном потенциальном барьере ΔE , намного превышающем среднюю кинетическую энергию столкновения частиц $k_B T$, скорость коагуляции лиофобных дисперсных систем приближается к нулю, и они становятся агрегативно устойчивыми. Устойчивость к коагуляции таких систем может быть обусловлена действием следующих факторов стабилизации:

- *электростатического фактора*, связанного с уменьшением межфазного натяжения вследствие образования на поверхности частиц ДЭС и возникновением сил электростатического отталкивания при сближении на расстояния перекрытия ДЭС;

- *сольватного фактора*, заключающегося в уменьшении межфазного натяжения в результате взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой и образовании на поверхности частиц сольватных слоев, требующих совершения работы для их разрушения;

- *адсорбционного фактора*, обусловленного адсорбцией на межфазной поверхности молекул стабилизатора, вызывающей уменьшение σ в соответствии с уравнением Гиббса и изменение межмолекулярных взаимодействий между частицами;

- *структурно-механического фактора*, связанного с формированием на поверхности частиц структурированных адсорбционных слоев из молекул полимеров или длинноцепочечных ПАВ, обладающих упругостью, достаточно высокой вязкостью и механической прочностью.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем, в большинстве случаев, обеспечивается действием нескольких факторов одновременно.

В отсутствии потенциального барьера ($\Delta E = 0$) и, если $P = 1$, происходит *быстрая коагуляция* дисперсных систем, при которой все столкновения частиц эффективны. В этом случае константа скорости процесса равна константе быстрой коагуляции, которая зависит только от температуры системы и вязкости дисперсионной среды.

При наличии потенциального барьера ($\Delta E \neq 0$) и, если $P \neq 1$, эффективность столкновения частиц снижается и происходит *медленная коагуляция*.

4.1 Примеры решения задач

Задача 1.

Время половинной коагуляции золя иодида серебра при исходном содержании частиц в 1 м^3 , равном $3.2 \cdot 10^{14}$, составляет 11.5 с. Определите константу скорости коагуляции.

Решение

Для расчета используют формулу, связывающую константу скорости коагуляции с временем половинной коагуляции:

$$k = \frac{1}{n_0 t_{1/2}} = \frac{1}{3.2 \cdot 10^{14} \cdot 11.5} = 2.8 \cdot 10^{-16} \left(\frac{1}{\text{частиц} \cdot \text{с}} \right)$$

Задача 2.

Определите вид коагуляции (быстрая или медленная) путем сопоставления констант скорости коагуляции, полученных расчетными и экспериментальным путем, для золя серы, коагулируемого раствором хлорида алюминия (при $T = 293 \text{ К}$).

Время коагуляции, с	0	1	4	10
Частичная концентрация, 10^{17} м^{-3}	16	1.78	0.5	0.2

Решение

Рассчитаем теоретические значения константы скорости коагуляции:

$$k_{\text{теор}} = \frac{4RT}{3\eta N_A} = \frac{4 \cdot 8.314 \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} = 5.4 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$

Рассчитаем экспериментальные значения по формуле:

$$k_{\text{экспер}} = \frac{v_q^0 - v_q^\tau}{v_q^0 \cdot v_q^\tau}$$

$$k_1 = \frac{(16 - 1.78) \cdot 10^{17}}{16 \cdot 10^{17} \cdot 1.78 \cdot 10^{17}} = 5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$k_4 = \frac{(16 - 0.5) \cdot 10^{17}}{16 \cdot 10^{17} \cdot 0.5 \cdot 10^{17} \cdot 4} = 4.8 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$k_6 = \frac{(16 - 0.2) \cdot 10^{17}}{16 \cdot 10^{17} \cdot 0.2 \cdot 10^{17} \cdot 10} = 4.9 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$k_{\text{экспер}} = \frac{k_1 + k_4 + k_6}{3} = \frac{(5 + 4.8 + 4.9) \cdot 10^{-18}}{3} = 4.9 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$

$k_{\text{экспер}} < k_{\text{теор}}$, т.е. коагуляция медленная

4.2 Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте время половинной коагуляции аэрозоля с дисперсностью 0.25 нм^{-1} и концентрации $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, если константа быстрой коагуляции по Смолуховскому, равна $3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Плотность частиц аэрозоля примите равной 2.2 г/см^3 .
2. Рассчитайте число первичных частиц гидрозоля золота при коагуляции электролитом к моменту времени $\tau = 150 \text{ с}$, если первоначальное число частиц в 1 м^3 составляет $\nu_0 = 1.93 \cdot 10^{14}$, а константа скорости быстрой коагуляции равна $0.2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}$.
3. Как изменится порог коагуляции золя As_2S_3 , если для коагуляции $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя потребуется $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ раствора NaCl концентрацией 0.5 кмоль/м^3 ? Определите порог коагуляции под действием раствора MgCl_2 концентрацией 0.036 кмоль/м^3 (его потребуется $0.4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ на $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя) и раствора AlCl_3 концентрацией 0.01 кмоль/м^3 (его потребуется $0.1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ на $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя).
4. Золь иодида серебра, получаемый по реакции:
$$\text{KI} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$$
при некотором избытке KI , коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее? Запишите строение мицеллы золя.
5. В воде содержатся ультрамикроскопические радиоактивные частицы. Для очистки воды от них предложено вводить электролиты: хлорид алюминия и фосфат натрия. Предварительно установлено, что частицы при электрофорезе движутся к катоду. Какой электролит следует предпочесть в данном случае?

4.3 Контрольные вопросы

1. Какой процесс называют коагуляцией?
2. Назовите основные правила коагуляции.
3. Назовите факторы, обеспечивающие агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем.
4. Теория ДЛФО.
5. Расклинивающее давление, его адсорбционная составляющая.
6. Быстрая и медленная коагуляция.
7. Рассмотрите зависимость энергии взаимодействия 2-х коллоидных частиц от расстояния между ними.

5. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся *броуновское движение, диффузия, осмотическое давление и седиментационная устойчивость*.

Теория *броуновского движения* разработана Эйнштейном и Смолуховским. Интенсивность броуновского движения характеризуют средним сдвигом Δ (видимым перемещением коллоидной частицы в дисперсионной среде за время τ). *Уравнение Эйнштейна-Смолуховского* связывает средний сдвиг с параметрами дисперсионной среды и с размерами движущихся частиц

$$\Delta^2 = 2D\tau , \quad (29)$$

где τ - время наблюдения (с); Δ^2 – среднеквадратичный сдвиг частицы по выбранному направлению; D – коэффициент диффузии частицы, который в соответствии с уравнением Эйнштейна, зависит от температуры T и коэффициента трения B :

$$D = \frac{k_B T}{B} , \quad (30)$$

k_B – константа Больцмана.

Учитывая, что для сферических частиц $B = 6\pi\eta r$, получаем:

$$\Delta^2 = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} \quad \text{и} \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} . \quad (31)$$

Количественно *диффузия* характеризуется потоком J_i , равным массе вещества, проходящей за единицу времени через условную единичную поверхность, располагаемую перпендикулярно направлению потока, т.е.

$$J_i = \frac{d_m}{S d\tau} , \quad (32)$$

где d_m - масса вещества i , переносимая за достаточно малое время $d\tau$, через поверхность, площадь которой равна S .

Фик А. показал, что диффузионный поток прямо пропорционален градиенту концентрации вещества в данной части системы:

$$J_i = -D \text{grad } C_i , \quad (33)$$

где D – коэффициент диффузии вещества i или для одномерной диффузии *первый закон Фика* будет иметь вид:

$$J_i = -D \frac{dc}{dx} . \quad (34)$$

Коэффициент диффузии D зависит от свойств дисперсионной среды и размеров движущихся частиц или для сферических частиц коэффициент диффузии рассчитывается по формуле *Эйнштейна-Стокса*:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}. \quad (35)$$

Для аэрозолей с числом частиц n справедлив газовый закон Клапейрона-Менделеева, полученный для газов:

$$PV = \frac{nRT}{N_A} = nKT. \quad (36)$$

Закономерности нестационарной диффузии, когда градиент концентрации dc/dx не постоянен во времени описываются *вторым законом Фика*:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (37)$$

В дисперсионной среде возможна односторонняя диффузия – *осмос*. Это явление наблюдается, когда две фазы разделены полупроницаемой мембраной, которая пропускает молекулы растворителя или среды. Из-за различия концентраций по обе стороны от мембраны в растворе возникает избыточное по сравнению с другой частью системы давление. Разность давлений называется *осмотическим давлением π* . Зависимость осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов от концентрации подчиняется *уравнению Вант-Гоффа*:

$$\pi = cRT, \quad (38)$$

где c – концентрация растворенного вещества.

Седиментация или оседание частицы дисперсной фазы радиусом r в дисперсионной среде с вязкостью η и плотностью ρ_0 при условии постоянства скорости и ламинарного течения определяется по формуле:

$$U = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{B}, \quad (39)$$

U – скорость оседания частиц; B – коэффициент трения; V – объем частицы.

$$B = 3\pi\eta d. \quad (40)$$

Для сферических частиц, выразив объем через диаметр ($V = \frac{1}{6}\pi d^3$), в

соответствии с *законом Стокса*:

$$U = \frac{d^2(\rho - \rho_0)g}{18\eta} \quad \text{и} \quad d = \sqrt{\frac{18\eta U}{(\rho - \rho_0)g}}. \quad (41)$$

Способность к седиментации характеризуется константой седиментации и для сферических частиц уравнение имеет вид:

$$S_{сед} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}. \quad (42)$$

Мерой кинетической устойчивости к седиментации является величина, обратная константе седиментации. Кинетическая устойчивость регулируется путем изменения вязкости и плотности среды, плотности и размеров частиц.

При осаждении частиц создается градиент концентрации, который является движущей силой диффузии частиц в направлении обратном седиментации. При равенстве седиментационного и диффузионного потоков устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, при котором система термодинамически устойчива. За меру термодинамической устойчивости принимают гипсометрическую высоту H . Эту высоту для сферических частиц определяют по формуле:

$$H = \frac{KT \ln 2}{\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)g}, \quad (43)$$

K – константа, характеризующая дисперсионную среду и дисперсную фазу:

$$K = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{2(\rho - \rho_0)g}. \quad (44)$$

5.1 Примеры решения задач

Задача 1.

Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293K на высоте $h = 8.56$ см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3$ г/см³, плотность воды $\rho_0 = 1.0$ г/см³.

Решение

Распределение частиц по высоте при установлении диффузионно-седиментационного равновесия описывается гипсометрическим уравнением:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = -\frac{V_g (\rho - \rho_0)h}{k_B T},$$

где V_g - объем частицы, равный для сферических частиц $\frac{4}{3}\pi r^3$.

Согласно условию задачи $v_h = v_0/e$ и $\ln(v_h/v_0) = -1$.

С учетом этого выражение для радиуса частиц принимает вид:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3k_B T}{4\pi g h (\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3.14 \cdot 9.81 \cdot 8.56 \cdot 10^{-2} \cdot (19.3 - 1) \cdot 10^3}} = 3.98 \text{ нм}$$

Задача 2.

Рассчитайте осмотическое давление 30%-ного гидрозоля SiO_2 при 293.2 К, если удельная поверхность частиц $S_{\text{уд}} = 2.7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность частиц гидрозоля $\rho = 2.2 \text{ г}/\text{см}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1.0 \text{ г}/\text{см}^3$.

Решение

Для дисперсных систем осмотическое давление π рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = \nu kT = \frac{c}{m} KT,$$

где c – масс. концентрация частиц; m – масса одной частицы.

Находим массовую концентрацию частицы дисперсной фазы:

$$c = \frac{0.3}{\frac{0.3}{\rho} - \frac{0.3}{\rho_0}} = \frac{0.3}{\frac{0.3}{2.2 \cdot 10^3} - \frac{0.7}{10^3}} = 358.7 \text{ кг} / \text{м}^2$$

Массу сферической частицы определяем по формуле $m = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho$, т.к. $S_{\text{уд}} = \frac{6}{d\rho}$,

то диаметр частицы: $d = \frac{6}{S_{\text{уд}} \cdot \rho} = \frac{36\pi}{S_{\text{уд}}^3 \rho^2} = \frac{36 \cdot 3.14}{(2.7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2.2 \cdot 10^3)^2} = 1.19 \cdot 10^{-21} \text{ кг}$

Рассчитываем осмотическое давление π :

$$\pi = \frac{358.7 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 293.2}{1.19 \cdot 10^{-21}} = 1.22 \cdot 10^3 \text{ Н} / \text{м}^2$$

Задача 3.

Рассчитать ММ полиамида в метаноле по опытным данным метода ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разведении раствора $S_0 = 1.95$; константа уравнения $K = 1.86 \cdot 10^{-2}$, $b = 0.47$.

Решение

ММ рассчитывают по уравнению:

$$\lg MM = \frac{\lg S_0 - \lg k}{b} = \frac{0.29 + 1.73}{0.47} = 4.297$$

$$MM = 19900$$

5.2 Задачи для самостоятельного решения

1. Золь диоксида кремния в воде содержит частицы, радиус которых равен $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Определите, на какой высоте начального уровня концентрация частиц уменьшится в 2 раза. Для расчетов используйте следующие данные:

- плотность частиц $2.1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность среды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, температура 298 К.
2. Коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$. Определите дисперсность частиц гидрозоля золота. Вязкость воды при 298 К равна $8.94 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
 3. Определите скорость оседания частиц радиусом 10 мкм, образующихся после помола зерен кофе, в воде ($\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$) и в воздухе ($\eta = 1.81 \cdot 10^{-7} \text{ Па}\cdot\text{с}$); плотность кофе равна $\rho = 1.1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, воды и воздуха при 293 К $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и 1.205 кг/м^3 соответственно.
 4. Рассчитать и сравнить скорость оседания частиц в гравитационном и центробежном полях, при следующих условиях: радиус частиц $r = 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$; плотность дисперсной фазы $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; центробежное ускорение $\omega^2 h = 200g$.
 5. Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызывать оседание частиц радиусом $r = 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ и плотностью $\rho = 3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ в среде с плотностью $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и вязкостью $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ при $T=300 \text{ К}$.
 6. Рассчитать радиус частиц золя AgCl в воде, если время их оседания в центрифуге составило 10 минут при следующих условиях: исходный уровень $h_1 = 0.09 \text{ м}$; конечный уровень $h_2 = 0.14 \text{ м}$; плотность дисперсной фазы $\rho = 5.6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; частота вращения центрифуги $U = 1000 \text{ об/мин}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
 7. Агрегативно устойчивый монодисперсный гидрозоль серебра выдержан при 25°C в цилиндрическом сосуде до установления седиментаиноно-диффузионного равновесия. Площадь поверхности дна сосуда S равна 10 см^2 , высота слоя золя $H = 6 \text{ см}$, общее содержание дисперсной фазы $m = 0.3 \text{ гр}$. Рассчитайте концентрацию дисперсной фазы в кг/м^3 на высоте 3 см. Радиус частиц $r = 7 \text{ нм}$, плотность частиц $\rho = 10.5 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$. Вязкость среды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
 8. Частицы бентонита дисперсностью $D = 0.8 \text{ мкм}^{-1}$ оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ_l частиц на расстоянии $h = 0.1 \text{ м}$, если плотность бентонита $\rho = 2.1 \text{ г/см}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1.1 \text{ г/см}^3$, вязкость среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Во сколько раз быстрее осядут частицы на то же расстояние в центробежном поле, если начальное расстояние от оси вращения $\chi_0 = 0.15 \text{ м}$, а скорость вращения центрифуги n равна 600 об/с.
 9. Определите коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг Δ частицы гидрозоля за время $\tau = 10 \text{ с}$, если радиус частицы $r = 50 \text{ нм}$, температура опыта 293К, вязкость среды $\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

5.3 Контрольные вопросы

1. В чем причина молекулярно-кинетических явлений и почему они распространяются преимущественно на коллоидные системы, а не на все дисперсные системы?
2. Какова природа броуновского движения частиц? Как характеризовать интенсивность броуновского движения частиц?
3. В чем заключается явление диффузии? Виды диффузии. Приведите примеры диффузии.
4. Что такое градиент концентрации, скорость диффузии и коэффициент диффузии?
5. Какая связь между средним сдвигом частицы и коэффициентом диффузии?
6. В чем заключается гипсометрический закон распределения концентрации дисперсной фазы на высоте? Какие условия необходимы для соблюдения этого закона?
7. Что такое устойчивость, в чем особенность седиментационной (кинетической) и агрегативной устойчивости дисперсных систем?
8. От каких свойств среды зависит константа седиментации?
9. Что такое осмос, его причины и следствия. Как зависит осмотическое давление от размеров частиц дисперсной фазы?
10. Какова количественная взаимосвязь между броуновским движением частиц и тепловым движением молекул среды. Как можно рассчитать число Авогадро, используя это соотношение?
11. Какие свойства дисперсных систем называют молекулярно-кинетическими?
12. Напишите уравнение Стокса для скорости седиментации в гравитационном поле. Каков физический смысл входящих в него величин? Изменением каких параметров системы можно изменять скорость осаждения частиц?
13. Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации? Какие отклонения наблюдаются при несоблюдении этих условий?
14. Что такое константа седиментации и что она характеризует? Напишите выражение для константы седиментации сферических частиц, если осаждение их подчиняется закону Стокса.
15. Для каких систем применяется седиментационный анализ в центробежном поле? Как изменяется скорость оседания частиц в центробежном поле в процессе седиментации? Напишите выражение для константы седиментации в центробежном поле.
16. Что такое диффузионно-седиментационное равновесие? Чем характеризуется кинетическая и термодинамическая седиментационная устойчивость системы? Как определяют размеры частиц в условиях диффузионно-седиментационного равновесия?

6. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Частицы дисперсной фазы в дисперсных системах, которые находятся в ионногенных полярных средах приобретают поверхностный заряд за счет селективной адсорбции ионов электролита из раствора. Причиной возникновения поверхностного электрического заряда могут быть также образование поверхностных ионногенных соединений, ориентация молекул ПАВ на границе раздела. В углеводородных средах частицы дисперсной фазы, как правило, приобретают заряд из-за ориентации полярных молекул воды на межфазной границе. Около заряженной поверхности формируется двойной электрический слой (ДЭС), который состоит из заряженной поверхности с потенциалом φ_0 (ионы, образующие этот слой, называются *потенциал-определяющими*) и противоположно заряженной части слоя, в которой находятся *противоионы*. Одна часть противоионов удерживается у поверхности за счет электростатического и адсорбционного взаимодействий, образуя *слой Гельмгольца*, или *адсорбционный слой*. Другая часть противоионов находится в растворе, и образует *диффузный слой* из-за их участия в тепловом движении.

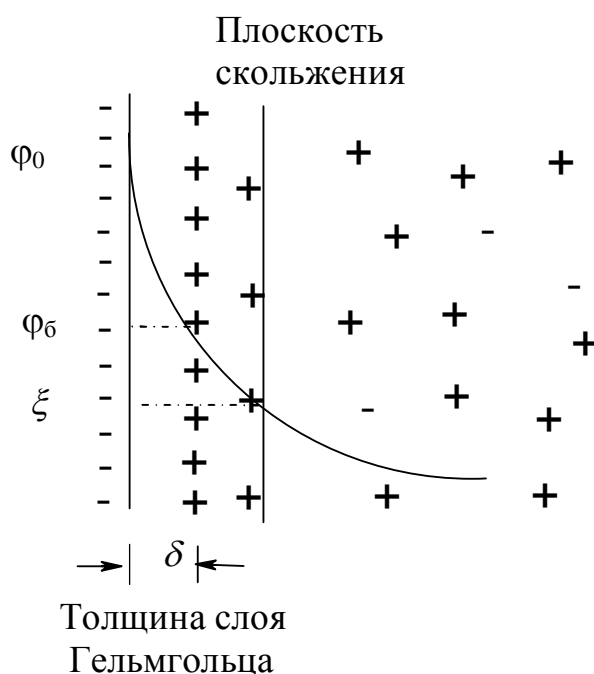


Рис. 4. Строение двойного электрического слоя

Толщина слоя Гельмгольца δ принимается равной диаметру противоионов. Потенциал φ_δ , соответствующий границе раздела слоя Гельмгольца и диффузного слоя, называют *потенциалом диффузного слоя*.

За толщину диффузного слоя принимается расстояние λ , равное:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot RT}{2F^2 I}}, \quad (45)$$

где ε_0 – электрическая постоянная; ε – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; F – постоянная Фарадея; I – ионная сила.

Самопроизвольное образование ДЭС ведет к ряду последствий, которые влияют на свойства дисперсных систем, например, снижению поверхностной энергии дисперсной системы. Взаимосвязь между поверхностным натяжением σ и электрическим потенциалом φ выражается *первым уравнением Липпмана*:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s, \quad (46)$$

q_s – поверхностная плотность заряда.

При любом из электрокинетических явлений (электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации) происходит движение одной из фаз относительно другой. Это приводит к тому, что строение диффузной части ДЭС нарушается. В результате возникает плоскость скольжения, находящаяся на расстоянии l от слоя Гельмгольца. Потенциал ξ , соответствующий плоскости скольжения, и являющийся частью потенциала диффузного слоя, называется *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом*.

Важную роль играет введение электролитов в дисперсную систему, т.к. это может привести не только к изменению толщины диффузного слоя и величины электрокинетического потенциала, но и к изменению знака ξ -потенциала (*перезарядка* ДЭС). В этом случае специфическая адсорбция ионов в слое Гельмгольца сопровождается подавлением диссоциации функциональных групп поверхности или образованием нерастворимого соединения. Такая адсорбция сопровождается нейтрализацией заряда поверхности и падением поверхностного потенциала, потенциала диффузного слоя и электрокинетического потенциала. Концентрация электролита, при которой электрокинетический потенциал равен нулю, называется *изоэлектрической точкой*. Дальнейшее повышение концентрации такого электролита ведет к дополнительной адсорбции ионов, вызвавших нейтрализацию заряда поверхности. В результате чего, формируется новый ДЭС, в котором адсорбировавшиеся ионы играют роль потенциалопределяющих. При этом меняется знак заряда и потенциал поверхности, и, соответственно, знак электрокинетического потенциала

Электролиты, содержащие однозарядные ионы, которые специфически не адсорбируются в слое Гельмгольца (индифферентные), вызывают уменьшение величины λ (*сжатие* диффузной части ДЭС), за счет повышения ионной силы.

При электрофорезе ξ -потенциал может быть рассчитан по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\xi = \frac{\eta U_0}{\varepsilon \varepsilon_0 E} \quad \text{или} \quad \xi = \frac{\eta U_{\text{эф}}}{\varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\eta \chi \nu}{\varepsilon \varepsilon_0 I}, \quad (47)$$

где η - вязкость среды; U_0 - линейная скорость движения фаз; E - напряженность электрического поля; $U_{\text{эф}}=U_0/E$ - электрофоретическая подвижность частиц; χ - удельная электропроводность среды; ν - объемная скорость движения частиц.

Электрофоретическая подвижность (линейная скорость движения частиц при единичной напряженности электрического поля) используется для сравнения способности к электрофорезу различных дисперсных систем.

Гюккель впервые указал на существование электрофоретического торможения: под действием внешнего электрического поля диффузный ионный слой перемещается в направлении, противоположном движению частиц. В результате возникает поляризация ДЭС, образуются диполи, электрическое поле которых направлено противоположно внешнему электрическому полю, электрофоретическая скорость уменьшается и ξ -потенциал будет меньше, чем рассчитанный по уравнению Смолуховского.

При наложении электрического поля происходит электрическая релаксация частиц, что приводит к уменьшению электрофоретической скорости. При расчете ξ -потенциала по данным электроосмоса следует учитывать особенности этого процесса.

По значению и характеру изменения ξ -потенциала частиц золь, эмульсий, порошков, пористых тел можно судить об устойчивости золя и о строении ДЭС этих систем и влиянии на него различных факторов. Электрофорез используется не только в медицине, но и для нанесения покрытий на поверхность проводников и диэлектриков; электроосмос используют для осушки порошков, пористых тел, грунтов.

Для частиц цилиндрической формы:

$$\xi = \frac{4\pi\eta U_{\text{эф}}}{\varepsilon H}, \quad (48)$$

где η - вязкость среды; $U_{\text{эф}}$ - электрофоретическая скорость; ε - диэлектрическая проницаемость среды; H - градиент потенциала, который рассчитывают по уравнению:

$$H = \frac{E}{l}, \quad (49)$$

где E - напряжение; l - расстояние между электродами.

Для частиц сферической формы используют формулу:

$$\xi = \frac{6\pi\eta U_{\text{эф}}}{\varepsilon H}. \quad (50)$$

В качестве примера образования и строения ДЭС можно рассмотреть электрокардиограмму человека, которая представляет собой графическое изображение биоэлектрических потенциалов, снятых с поверхности тела и характеризующих состояние сердца. Биопотенциалы вызваны различными физиологическими процессами, которые приводят, в частности, к образованию ДЭС на границе раздела фаз.

6.1 Примеры решения задач

Задача 1.

Определите электрокинетический потенциал на границе раздела фаз керамический фильтр-водный раствор KCl, если при протекании раствора под давлением $2 \cdot 10^4$ Па, потенциал течения равен $U = 6.5 \cdot 10^{-3}$ В. Удельная электропроводность среды $\chi = 0.141 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 80.1$, электрическая постоянная $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Решение

Зависимость потенциала течения от приложенного давления и свойств дисперсной системы выражается соотношением:

$$U = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi \cdot p}{\eta \cdot \chi}, \text{ откуда}$$

$$\xi = \frac{U \cdot \eta \cdot \chi}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot p} = \frac{6.5 \cdot 10^{-3} \cdot 1.2 \cdot 10^{-2} \cdot 0.141}{80.1 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 10^4} = 7.76 \text{ мВ}$$

Задача 2.

Рассчитайте ξ -потенциал частиц полистирольного латекса: смещение цветной границы золя при электрофорезе составляет $a = 2.5 \cdot 10^{-2}$ м за время $\tau = 60$ мин. Напряжение, приложенное к концам электродов $E = 115$ В. Расстояние между электродами $l = 0.55$ м. Диэлектрическая проницаемость среды равна 81. Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Электрическая постоянная $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Решение

Уравнение Смолуховского, связывающее ξ -потенциал частиц с линейной скоростью электрофореза U_0 :

$$\xi = \frac{U_0 \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}$$

Линейная скорость равна:

$$U_0 = \frac{a}{\tau} = \frac{2.5 \cdot 10^{-2}}{3600} = 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$$

Напряженность внешнего поля:

$$H = \frac{E}{l} = \frac{115}{0.55} = 209 \text{ В/м}$$

$$\xi = \frac{U_0 \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 H} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 0.7 \cdot 10^{-5}}{81 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 209} = 0.046 \text{ В}$$

6.2 Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ , на поверхности частиц сульфата бария, находящихся в водном растворе NaCl концентрацией 25 мг/л. Относительная диэлектрическая проницаемость раствора при 288 К равна 82.2.
2. Рассчитать массу осадка, полученного на цилиндрическом электроде при электрофорезе водной суспензии карбоната стронция. Длина электрода $l=2 \cdot 10^{-2}$ м; радиус внутреннего электрода $r_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ м; радиус наружного электрода $r_1 = 24 \cdot 10^{-3}$ м; $\zeta = 35 \cdot 10^{-3}$ В; напряжение на электродах $U=15$ В; концентрация суспензии $C_0=0.7 \cdot 10^3$ кг/м³; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; концентрация суспензии в приэлектродной зоне $C_m=1 \cdot 10^3$ кг/м³; $\varepsilon = 81$; $t = 20$ сек.
3. Рассчитайте электрофоретическую скорость частиц золя алюминия в этилацетате при градиенте потенциала $2 \cdot 10^3$ В/м, если известно, что ξ -потенциал частиц алюминия равен 42 мВ. Свойства дисперсионной среды (этилацетата) характеризуются следующими данными: относительная диэлектрическая проницаемость равна 6, вязкость $\eta = 0.43$ мН·с/м².
4. Определите потенциал течения, если через пленку продавливается 42 % водный раствор этилового спирта при давлении равном $20 \cdot 10^{-3}$ Па. Удельная электропроводность раствора $1.3 \cdot 10^{-3}$ см·м⁻¹, относительная диэлектрическая проницаемость 41.3, вязкость $0.9 \cdot 10^{-3}$ Па·с, электрокинетический потенциал $\xi=16 \cdot 10^{-3}$ В.
5. Определите необходимую величину внешнего электрокинетического поля при электрофорезе сферических частиц золя аммония в этилацетате, если $\xi=42$ мВ, диэлектрическая проницаемость равна 6, вязкость $0.43 \cdot 10^{-3}$ Па·с, скорость электрофореза равна $1.5 \cdot 10^{-5}$ м/с, коэффициент формы частиц $f = 0.67$.
6. Рассчитайте емкость диффузионного слоя дисперсной фазы. Дисперсионной средой является водный раствор CaCl₂ концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 283 К с относительной диэлектрической проницаемостью 83.8.

Определите, во сколько раз изменится емкость, если к раствору CaCl_2 добавить равный объем водного раствора NaCl такой же мольной концентрации?

7. Рассчитайте потенциал течения, возникающий при продавливании этилового спирта через мембрану из карбоната бария под давлением $9.81 \cdot 10^{-3}$ Па, если ξ равен $54 \cdot 10^{-3}$ В, удельная электропроводность среды $1.1 \cdot 10^{-4}$ см \cdot м $^{-1}$, вязкость 10^{-3} Па \cdot с, относительная диэлектрическая проницаемость 25.

6.3 Контрольные вопросы

1. Назовите причины возникновения двойного электрического слоя на межфазной поверхности?
2. Дайте характеристику строения двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз. Как изменяется потенциал с расстоянием от поверхности?
3. Основные положения теории строения двойного электрического слоя.
4. При каких условиях применимо уравнение Гельмгольца-Смолуховского для скорости электрофореза? Какими свойствами должна обладать контактная жидкость?
5. Что понимают под толщиной диффузной части двойного электрического слоя? Чем определяются толщина плотной и диффузионной частей двойного электрического слоя?
6. Что называют электрокинетическим потенциалом? Какие факторы влияют на ξ -потенциал отрицательно заряженных частиц при введении в золь нитратов калия, бария и лантана?

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. – 463 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. – 512 с.
3. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. и др. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. – 156 с.
4. Зимон А.Д. Занимательная коллоидная химия. М.: Изд-во "Агар", 2002. – 169 с.
5. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Под ред. Назарова В.В., Гродского А.С. Москва.: Академкнига, 2007. – 372 с.
6. Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2006. – 444 с.
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995. – 400 с.
8. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1989. – 237 с.
9. Царенова С.Б., Чебунина Е.И., Балдынова Ф.П. Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии. Улан-Удэ: Из-во ВСГТУ, 2000. - 85 с.
10. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учебное пособие для хим.-технол. 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.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО КУРСУ «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

Ольга Георгиевна Замышляева

Электронное учебное пособие

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23