

Министерство образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В.Плеханова
(технический университет)

Н.Н.ВОРОНИН, А.Б.ЛИПИН

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Сборник задач

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2002

УДК 541.123 (075.80)

ББК 24.6

В75

Изучение раздела физической химии "Коллоидная химия" имеет важное значение для студентов металлургических, экологических и геологических специальностей, а также может быть полезно аспирантам специальностей "Обогащение полезных ископаемых", "Металлургия черных, цветных и редких металлов". Это обстоятельство определило содержание сборника и набор задач для самостоятельного решения.

Значительная часть задач сборника посвящена конкретным обогатительным, металлургическим и экологическим объектам и приучает студентов к исследованию реальных систем.

Научный редактор проф. *Д.Э. Чиркст*

Рецензенты: кафедра ядерной физики Санкт-Петербургского государственного университета; доц. *В.В. Соколов* (Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров).

Воронин Н.Н.

В75. Коллоидная химия: Сборник задач / *Н.Н. Воронин, А.Б. Липин*; Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет). СПб, 2002. 89 с.

ISBN 5-94211-069-7.

УДК 541.123 (075.80)

ББК 24.6

ISBN 5-94211-069-7

© Санкт-Петербургский горный институт им. Г.В.Плеханова, 2002 г.

Введение

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах, их физических, химических, механических свойствах.

В отличие от гомогенных истинных растворов, в которых растворенные вещества находятся в виде молекул или ионов, дисперсные системы являются гетерогенными. Одна из фаз этих систем находится в сильно измельченном (дисперсном) состоянии в виде твердых частичек, капель жидкости или пузырьков газа с размером, превышающим 10^{-7} см, и называется *дисперсной фазой*. Вторая фаза дисперсной системы, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется *дисперсионной средой*. Агрегатное состояние каждой из этих фаз может быть любым: твердым (Т), жидким (Ж), или газообразным (Г). Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы приведена в [таблице](#).

Степень дисперсности (раздробленности) дисперсной фазы D – величина, обратная среднему размеру частиц этой фазы a , т.е. $D = 1/a$ [м^{-1}]. Другой мерой раздробленности дисперсной фазы является ее удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, равная отношению общей (суммарной) поверхности всех частиц к их массе m или объему V : $S_{\text{уд}} = S/V$ [м^{-1}] или $S_{\text{уд}} = S/m = S/\rho V$ [$\text{м}^2/\text{кг}$], где ρ – плотность дисперсной фазы. Удельная поверхность частиц дисперсной фазы зависит от их размеров и формы.

Для систем, содержащих сферические частицы радиусом r , удельная поверхность

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}.$$

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

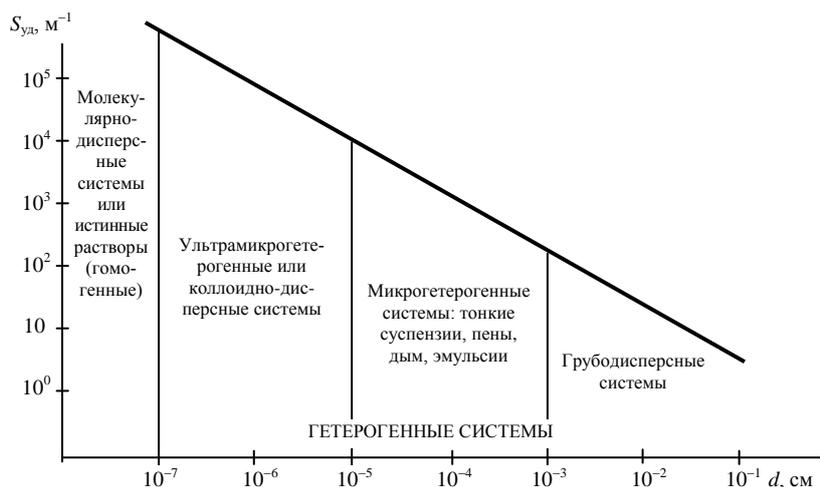
Среда	Фаза	Обозначение системы	Тип системы	Некоторые примеры
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Флуктуации	Атмосфера
	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Туман, облака
	Твердая	Т/Г	Аэрозоли пыли, дымы	Дым, пыль, порошки
Жидкая	Газообразная	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии	Мыльные, флотационные пены
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазки, сырая нефть
	Твердая	Т/Ж	Золи, суспензии	Суспензии, пульпы при обогащении, гидрометаллургии
Твердая	Газообразная	Г/Т	Пористые тела, ксерогели	Пемза, адсорбенты, силикагель
	Жидкая	Ж/Т	Гели, капиллярные системы	Почва, опал, жемчуг
	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Сталь, чугун, сплавы

Для частиц кубической формы с ребром, равным a ,

$$S_{уд} = S/V = 6a^2/a^3 = 6/a.$$

В зависимости от размера частиц дисперсной фазы дисперсные системы условно подразделяют на грубо- и высокодисперсные (см. [рисунок](#)).

Кривая $S_{уд} = f(d)$ имеет вид равносторонней гиперболы (на рисунке она построена в логарифмических координатах). Справа, в области грубодисперсных систем, кривая асимптотически приближается к оси абсцисс. Слева она обрывается при раздроблении вещества до молекул или ионов, когда поверхность раздела между фазами исчезает.



Зависимость удельной поверхности системы от размера ее частиц

Хотя переход от грубодисперсных к молекулярно-дисперсным системам непрерывен, занимающие промежуточное положение высокодисперсные системы, микрогетерогенные и особенно ультрамикрогетерогенные (коллоидные), обладают совершенно новыми специфическими свойствами, изучение которых является задачей коллоидной химии.

Своеобразие свойств вещества в коллоидном состоянии, прежде всего, заключается в том, что значительная доля всех молекул или атомов этого вещества находится на поверхности раздела фаз, в которой сосредотачиваются избытки массы и свободной энергии системы. Увеличение удельной поверхности с ростом дисперсности приводит к возрастанию роли поверхностных явлений, их изучением также занимается современная коллоидная химия.

Помимо этого коллоидная химия изучает свойства высокомолекулярных соединений (ВМС) и их растворов, занимающих особое место в коллоидно-химической классификации. Являясь по существу истинными молекулярными растворами, ВМС в то же время обладают многими признаками коллоидного состояния, поскольку размеры их гигантских молекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц.

1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

1.1. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Молекулы тонкого поверхностного слоя (толщиной в одну-две молекулы), разграничивающего две соприкасающиеся фазы, находятся в особом энергетическом состоянии. Оно обусловлено различием сил, действующих на молекулы поверхностного слоя со стороны соприкасающихся фаз. Внутри фазы силы межмолекулярного взаимодействия уравнивают друг друга, а молекулы поверхностного слоя, по сравнению с молекулами, находящимися в объеме фазы, обладают избыточной энергией, которая называется *поверхностной энергией* и обозначается $E_{\text{пов}}$. В дифференциальной форме эта энергия $dE = \sigma dS_{\text{пов}}$, где σ – удельная поверхностная энергия;* $S_{\text{пов}}$ – площадь поверхности раздела соприкасающихся фаз.

Для гетерогенных систем с высокой удельной поверхностью раздела фаз, т.е. коллоидных систем, в общем запасе свободной энергии системы величиной $E_{\text{пов}}$ нельзя пренебрегать. Для таких систем энергии Гиббса G и Гельмгольца A следует рассматривать как характеристические функции не только по температуре T , давлению P , объему V и мольному составу системы n_i , но также по площади поверхности $S_{\text{пов}}$, т.е. $G = f(P, T, n_i, S_{\text{пов}})$, а $A = f(V, T, n_i, S_{\text{пов}})$.

В этом случае выражения для полного дифференциала энергий Гиббса и Гельмгольца имеют вид:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i, S_{\text{пов}}} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, S_{\text{пов}}} dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i, S_{\text{пов}}} dn_i + \\ + \left(\frac{\partial G}{\partial S_{\text{пов}}} \right)_{P, T, n_i} dS_{\text{пов}} = VdP - SdT + \sum (\mu_i dn_i) + \sigma dS_{\text{пов}};$$

* При необходимости нижним индексом при σ указывают соприкасающиеся фазы, например: $\sigma_{\text{ГТ}}$ – на поверхности раздела газ – твердое, $\sigma_{\text{ГЖ}}$ – на поверхности газ – жидкость, $\sigma_{\text{ЖТ}}$ – на поверхности жидкость – твердое, $\sigma_{\text{Ж1Ж2}}$ – на поверхности Ж1 – Ж2.

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i, S_{\text{пов}}} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i, S_{\text{пов}}} dT + \sum \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j \neq i, S_{\text{пов}}} dn_i +$$

$$+ \left(\frac{\partial A}{\partial S_{\text{пов}}} \right)_{V, T, n_i} dS_{\text{пов}} = -PdV - SdT + \sum (\mu_i dn_i) + \sigma dS_{\text{пов}},$$

где S – энтропия системы; μ_i – химический потенциал i -го компонента системы.

Таким образом, удельная поверхностная энергия

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S_{\text{пов}}} \right)_{P, T, n_i} = \left(\frac{\partial A}{\partial S_{\text{пов}}} \right)_{V, T, n_i}$$

является мерой возрастания энергии Гиббса или Гельмгольца с увеличением площади поверхности раздела фаз $S_{\text{пов}}$ при постоянстве соответствующих этим функциям параметров состояния.

Для энергетической оценки всех поверхностных явлений удобнее использовать энергию Гельмгольца, так как некоторые явления (например, капиллярные) протекают с изменением давления в фазах при постоянстве объема системы. Учитывая свойство энергии Гельмгольца (как и энергии Гиббса) являться термодинамическим потенциалом, за счет изменения которого совершается полезная работа в системе (а для термодинамически обратимых процессов полезная работа максимальна), при постоянстве V , T и n_i можно получить справедливое выражение

$$(dA)_{V, T, n_i} = \sigma dS = dW'_{S_{\text{пов}}},$$

где $dW'_{S_{\text{пов}}}$ – максимальная полезная работа образования поверхности раздела фаз.

Последнее выражение раскрывает физический смысл удельной поверхностной энергии $\sigma = dW'_{S_{\text{пов}}} / dS_{\text{пов}}$, т.е. величина σ равна максимальной полезной работе, затраченной на образование единицы площади поверхности раздела фаз. В Международной системе единиц (далее СИ) единицей удельной поверхностной энергии σ является джоуль на квадратный метр.

В физике для обозначения понятия об удельной поверхностной энергии на границе раздела фаз газ – жидкость был введен однозначный термин "поверхностное натяжение" – сила, действующая на гипотетическую пленку на поверхности жидкости (аналогичную эластичной пленке) по касательной к этой поверхности, препятствующая ее растяжению и отнесенная к единице длины пленки. Обозначается поверхностное натяжение также буквой σ и в СИ имеет единицу ньютон на метр. Численно обе величины – удельная поверхностная энергия и поверхностное натяжение, выраженные в одной и той же системе единиц, равны: $\sigma [\text{Дж}/\text{м}^2] = \sigma [\text{Н}/\text{м}]$. Соответствующие трактовки поверхностных явлений получили названия: *силовой* (исходит из представлений о наличии силы поверхностного натяжения) и *термодинамической* или *энергетической* (оперирует понятием удельной поверхностной энергии). Термодинамическая трактовка является строго научной, но силовая в ряде случаев более наглядна.

Удельная поверхностная энергия зависит от разницы в полярностях соприкасающихся фаз. В учении о поверхностных явлениях термином "полярность" обозначают "интенсивность поля молекулярных сил". Мерой полярности является дипольный момент молекулы μ и диэлектрическая проницаемость ϵ . Чем больше величины μ и ϵ , тем фаза более полярна, но простой математической зависимости между этими величинами и σ не существует. Величина σ тем больше, чем больше разница в полярностях соприкасающихся фаз. В газовой фазе интенсивность поля молекулярных сил мала, поэтому полярностью газовой фазы, по сравнению с жидкостью и твердым телом, можно пренебречь. По этой причине значения поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом или собственным паром при температурах, далеких от критической, практически совпадают. Интенсивность поля молекулярных сил в твердых телах обычно выше, чем в жидкости и тем более в газах, поэтому значения $\sigma_{\text{ГГ}}$ и $\sigma_{\text{ЖТ}}$ для большинства твердых тел превышают соответственно значения $\sigma_{\text{ГЖ}}$ и $\sigma_{\text{Ж1Ж2}}$.

В настоящее время не существует строгих методов определения удельной поверхностной энергии на границе твердого тела, т.е. $\sigma_{\text{ГГ}}$ и $\sigma_{\text{ЖТ}}$, поэтому чаще прибегают к косвенным методам, осно-

ванным на определении работы межмолекулярных сил в соприкасающихся фазах, зависящей от соответствующих σ . К ним относятся работа когезии и работа адгезии.

Силы когезии – это силы межмолекулярного взаимодействия внутри одной фазы, а *работа когезии* W_c – та работа, которую надо затратить на разрыв однородной объемной фазы, отнесенная к единице площади разрыва. Для жидкости, окруженной газовой фазой, работа когезии вычисляется по формуле

$$W_c = 2\sigma_{ГЖ}. \quad (1.1)$$

Силы адгезии – это силы взаимодействия между молекулами, находящимися в разных фазах, а *работа адгезии* W_a – работа, которую надо затратить на разрыв двух соприкасающихся фаз, также отнесенная к единице площади разрыва. Для поверхности твердое – жидкость, где разрыв двух соприкасающихся фаз приводит к образованию новых поверхностей этих фаз с газообразной средой, работа адгезии

$$W_a = \sigma_{ГТ} + \sigma_{ГЖ} - \sigma_{ЖТ}. \quad (1.2)$$

Для поверхности жидкость 1 – жидкость 2 при тех же условиях разрыва

$$W_a = \sigma_{ГЖ1} + \sigma_{ГЖ2} - \sigma_{Ж1Ж2}. \quad (1.3)$$

Удельная поверхностная энергия (или поверхностное натяжение) на границе неассоциированной жидкости с воздухом или собственным паром с увеличением температуры уменьшается. При температурах, далеких от критической (т.е. $T \ll T_{кр}$), зависимость $\sigma = f(T)$ является линейной и подчиняется уравнению

$$\sigma_2 = \sigma_1 - \gamma(T_2 - T_1), \quad (1.4)$$

где $\gamma = (-d\sigma/dT) = \text{const}$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения, практически не зависящий от температуры T ; σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение соответственно при температуре T_1 и T_2 .

Для определения температурной зависимости поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) можно воспользоваться также уравнением Этвёша

$$\sigma = \frac{K(T_{\text{кр}} - T)}{(M/\rho)^{2/3}} 10^{-3}, \quad (1.5)$$

где σ – поверхностное натяжение, Н/м или Дж/м², при температуре T ; K – коэффициент Этвёша, мало зависящий от природы жидкости и температуры; M – молекулярная масса жидкости, г/моль; ρ – плотность жидкости при температуре T , г/см³; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура, при которой исчезают различия между жидкостью и паром и выше которой пар не может быть сконденсирован ни при каких давлениях.

Примеры решения типовых задач

Пример 1.1. Рамка Дюпре представляет собой прямоугольную рамку, одна из сторон которой является подвижной. В рамку заключена пленка жидкости, обе плоскости которой граничат с газообразной фазой (рис.1.1). К подвижной стороне рамки приложена внешняя сила F , равная суммарной силе поверхностного натяжения σ_c , действующей по всей длине L подвижной стороны рамки. Действующая внешняя сила F термодинамически обратимо (движущая сила равна противодействующей) растягивает пленку жидкости на расстояние dH .

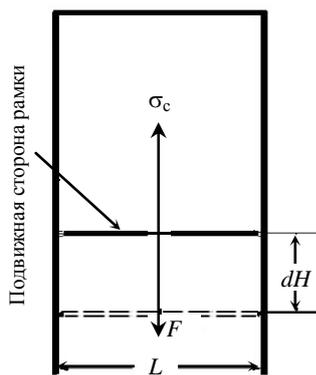


Рис.1.1. Рамка Дюпре

Определить движущую силу ($F = \sigma_c$), растягивающую пленку хлороформа, заключенного в рамку Дюпре, длина подвижной стороны которой $L = 10$ см, если работа когезии хлороформа (W_c) при 20 °С равна $54,28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Решение. Работа, совершаемая движущей силой $dW = FdH$, равна работе увеличения площади поверхности хлороформ – газ на $2LdH$ (множитель 2 обусловлен тем, что пленка является двусторонней). Работа на увеличение по-

верхности раздела фаз W_s равна $dW_s = \sigma_{ГЖ} 2LdH = W_c LdH$ (так как из выражения (1.1) произведение $2\sigma_{ГЖ} = W_c$, т.е. работе когезии). Из равенства работ $dW = dW_s$ следует: $F = W_c L = 54,28 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 5,428 \cdot 10^{-3}$ Н.

Пример 1.2. На плоскую поверхность вода – воздух площадью $5 \cdot 10^{-3}$ м² помещена капля октана сферической формы радиусом 0,5 см. Поверхностное натяжение октана равно $21,78 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а работа адгезии на границе октан – вода составляет $43,53 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Поскольку обе жидкости нерастворимы друг в друге, а плотность октана меньше, чем воды, капля октана растечется по поверхности воды, покрывая ее непрерывным тонким слоем.

Определить изменение поверхностной энергии системы при растекании капли. На основании полученного результата объяснить причину растекания капли.

Решение. Условие задачи проиллюстрировано на **рис.1.2**.

Введем следующие обозначения: Ж1 – система вода – жидкость 1; Ж2 – система октан – жидкость 2; Г – система воздух – газ; $S_{пов}$ – площадь поверхности вода – воздух до растекания капли октана; R – радиус капли; поверхностная энергия на границе раздела фаз: $E_{ГЖ1}$ – воздух – вода; $E_{ГЖ2}$ – воздух – октан; $E_{Ж1Ж2}$ – вода – октан. Поверхностное натяжение октана $\sigma_{ГЖ2} = 21,78 \cdot 10^{-3}$ Н/м = $21,78 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Площадь поверхности капли октана $4\pi R^2$.

Далее вычисляем следующие параметры:

1. Величина поверхностной энергии системы до растекания капли

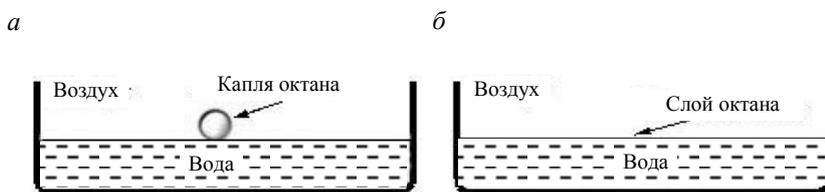


Рис.1.2. Условие растекания капли октана на поверхности воздух – вода:
а – до растекания; б – после растекания

$$\begin{aligned}
E_1 &= E_{\Gamma_{Ж1}} + E_{\Gamma_{Ж2}} = S_{\text{пов}}\sigma_{\Gamma_{Ж1}} + 4\pi R^2\sigma_{\Gamma_{Ж2}} = \\
&= 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\Gamma_{Ж1}} + 4 \cdot 3,14(0,5 \cdot 10^{-2})^2 21,78 \cdot 10^{-3} = \\
&= 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\Gamma_{Ж1}} + 6,84 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.}
\end{aligned}$$

2. Величина поверхностной энергии системы после растекания капли

$$\begin{aligned}
E_2 &= E_{Ж1Ж2} + E_{\Gamma_{Ж2}} = S_{\text{пов}}\sigma_{Ж1Ж2} + S_{\text{пов}}\sigma_{\Gamma_{Ж2}} = \\
&= 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{Ж1Ж2} + 5 \cdot 10^{-3} \cdot 21,78 \cdot 10^{-3} = \\
&= 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{Ж1Ж2} + 108,9 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.}
\end{aligned}$$

3. Изменение поверхностной энергии системы после растекания капли октана

$$\begin{aligned}
\Delta E_{\text{пов}} &= E_2 - E_1 = 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{Ж1Ж2} + 108,9 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3}\sigma_{\Gamma_{Ж1}} + \\
&+ 6,84 \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{-3}(\sigma_{Ж1Ж2} - \sigma_{\Gamma_{Ж1}}) + 102,06 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.}
\end{aligned}$$

Из уравнения (1.3) следует, что $\sigma_{Ж1Ж2} - \sigma_{\Gamma_{Ж1}} = \sigma_{\Gamma_{Ж2}} - W_a$, где W_a – работа адгезии для поверхности жидкость 1 – жидкость 2, т.е. вода – октан; по условию задачи $W_a = 43,53 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Тогда после подстановки численных значений получим

$$\begin{aligned}
\Delta E_{\text{пов}} &= 5 \cdot 10^{-3}(21,78 \cdot 10^{-3} - 43,53 \cdot 10^{-3}) + 102,06 \cdot 10^{-6} = \\
&= -108,75 \cdot 10^{-6} + 102,06 \cdot 10^{-6} = -6,69 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.}
\end{aligned}$$

При растекании капли октана по поверхности воды имеет место убыль поверхностной энергии системы ($\Delta E_{\text{пов}} < 0$) и, следовательно, уменьшение термодинамических потенциалов G и A , что служит признаком самопроизвольности процесса растекания капли. Неполярная фаза октан стремится увеличить площадь контакта с близкой ей по полярности неполярной фазой – воздухом.

Задачи

1.1. Можно представить, что в прямоугольной рамке заключена мыльная пленка жидкости (водный раствор мыла), обе плоскости которой граничат с воздухом. Прямоугольная рамка имеет одну

подвижную сторону (такая рамка называется рамкой Дюпре, см. рис.1.1). Удельная поверхностная энергия на границе мыльная жидкость – воздух $\sigma_{гж} = 32,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а длина подвижной стороны рамки равна 5 см.

Какую внешнюю силу надо приложить к этой стороне, чтобы растягивать пленку в условиях термодинамически обратимого процесса (при условии равенства движущей и противодействующей сил)?

1.2. В рамке Дюпре (см. рис.1.1) заключена двухсторонняя пленка хлороформа, граничащая с воздухом. Работа когезии хлороформа равна $53,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. К подвижной стороне рамки Дюпре приложена внешняя сила, равная $4,07 \cdot 10^{-3} \text{ Н}$ и растягивающая пленку внутри рамки в условиях термодинамически обратимого процесса.

Какова в этих условиях должна быть длина подвижной стороны рамки Дюпре?

1.3. В рамке Дюпре (см. рис.1.1) заключена двухсторонняя пленка толуола, граничащая с воздухом. Работа адгезии на границе толуол – вода равна $64,05 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, поверхностное натяжение воды $71,15 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, а удельная поверхностная энергия на границе толуол – вода составляет $34,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Длина подвижной стороны рамки Дюпре равна 2,5 см.

Какую внешнюю силу надо приложить к этой стороне, чтобы растягивать пленку в условиях термодинамически обратимого процесса?

1.4. Удельная поверхностная энергия воды на границе с воздухом равна $72,7 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Сила, растягивающая пленку октана, заключенную в рамке Дюпре (см. рис.1.1) с подвижной стороной длиной 10 см, в условиях термодинамически обратимого процесса равна $4,36 \cdot 10^{-3} \text{ Н}$. Удельная поверхностная энергия на границе толуол – вода равна $34,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Удельная поверхностная энергия на границе октан – вода при той же температуре равна $51,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Какова работа адгезии на границе вода – октан?

1.5. В рамке Дюпре (см. рис.1.1) заключена мыльная пленка жидкости при температуре окружающей среды $20 \text{ }^\circ\text{С}$. Длина подвижной стороны рамки равна 15 см. Сила, растягивающая

пленку в условиях термодинамически обратимого процесса, равна $17,2 \cdot 10^{-3}$ Н.

Чему равна удельная поверхностная энергия $\sigma_{ГЖ}$ на поверхности мыльная пленка – воздух при температуре 60°C , если температурный коэффициент поверхностного натяжения равен $0,11 \cdot 10^{-3}$ Н/(м·К)?

1.6. При 10°C поверхностное натяжение воды и гексана соответственно равно $74,22 \cdot 10^{-3}$ и $19,51 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а удельная поверхностная энергия на границе вода – гексан при той же температуре $51,25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Определить работу когезии воды и гексана, а также работу адгезии этих жидкостей при той же температуре. Сделать вывод об интенсивности поля молекулярных сил каждой из этих жидкостей.

1.7. При 20°C работа адгезии на границе вода – октан равна $145,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а удельная поверхностная энергия на той же границе при той же температуре равна $50,98 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Определить поверхностное натяжение октана.

1.8. При 30°C работа адгезии на границе вода – хлороформ равна $65,64 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а на границе вода – бензол соответственно $65,54 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². В этих условиях удельная поверхностная энергия на границе вода – хлороформ равна $31,39 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а на границе вода – бензол $33,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Поверхностное натяжение бензола равно $27,49 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Определить работу когезии хлороформа.

1.9. При 30°C работа когезии воды и бензола на границе с воздухом составляет соответственно $142,3 \cdot 10^{-3}$ и $66,2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а работа адгезии этих жидкостей $65,54 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Какова удельная поверхностная энергия на границе вода – бензол?

1.10. На плоскую поверхность вода-воздух, площадь которой $2 \cdot 10^{-3}$ м², помещена капля октана сферической формы радиусом 1 см. Поверхностное натяжение октана $\sigma_{ГЖ} = 21,78 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Капля октана растеклась по поверхности воды, покрыв ее непрерывным слоем. Работа адгезии на границе октан – вода равна $43,53 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Определить изменение поверхностной энергии при растекании капли. На основании полученного результата объяснить причину растекания капли октана по поверхности.

1.11. На плоскую поверхность хлороформ – воздух площадью $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ помещена капля воды сферической формы радиусом 0,5 см. Поверхностное натяжение воды $\sigma_{\text{ГЖ}} = 71,15 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Работа когезии хлороформа на границе с воздухом равна $51,78 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а удельная поверхностная энергия на границе вода – хлороформ составляет $31,39 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Плотность хлороформа больше, чем у воды, и обе жидкости совершенно нерастворимы друг в друге.

Будет ли капля воды растекаться по поверхности хлороформа? Ответ обосновать соответствующим расчетом.

1.12. Два пузырька воздуха сферической формы и оба радиусом 0,5 см, находясь в воде, при столкновении коалесцируют, т.е. сливаются в один. Работа когезии воды равна $145,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Определить изменение поверхностной энергии системы при коалесценции.

1.13. Две капли октана сферической формы радиусом 0,5 и 1 см, находясь в воде, при столкновении коалесцируют, т.е. сливаются в одну.

Определить изменение поверхностной энергии системы при коалесценции, если удельная поверхностная энергия на границе октан – вода равна $50,98 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Объяснить причину коалесценции.

1.14. Две капли хлороформа сферической формы радиусом 0,5 и 1 см, находясь в воде, при столкновении коалесцируют, т.е. сливаются в одну. Работа адгезии на границе вода – хлороформ равна $65,64 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, удельная поверхностная энергия на границе хлороформ – воздух составляет $25,88 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а поверхностное натяжение воды на границе с воздухом $71,15 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Объяснить причину коалесценции, вычислив изменение поверхностной энергии системы при коалесценции.

1.15. Четыреххлористый углерод при температуре $T_1 = 283 \text{ К}$ имеет плотность, равную $1,613 \text{ г/см}^3$, а при температуре $T_2 = 303 \text{ К}$ – $1,575 \text{ г/см}^3$. Принимаем в уравнении Этвёша коэффициент $K = 2,12$ и $T_{\text{кр}} = 556,4 \text{ К}$.

Определить температурный коэффициент поверхностного натяжения γ и поверхностное натяжение при температуре 60 °С.

1.16. Поверхностное натяжение воды при температуре $T_1 = 283$ К равно $74,22 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а температурный коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 0,16 \cdot 10^{-3}$ Н/(м·К).

Определить коэффициент уравнения Этвёша K при температуре $T_2 = 333$ К, если при этой температуре вода имеет плотность $0,983$ г/см³, а ее критическая температура $T_{кр} = 647,4$ К.

1.17. Поверхностное натяжение хлороформа CHCl_3 при температуре $T_1 = 283$ К равно $28,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а температурный коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 0,135 \cdot 10^{-3}$ Н/(м·К).

Определить плотность хлороформа при температуре $T_2 = 333$ К, приняв при этой температуре коэффициент уравнения Этвёша $K = 1,99$, $T_{кр} = 536,6$ К.

1.18. Бензол при температуре $T_1 = 283$ К имеет плотность, равную $0,98$ г/см³, и поверхностное натяжение $\sigma_1 = 30,24 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Принимаем коэффициент K в уравнении Этвёша независимым от температуры.

Определить поверхностное натяжение бензола при $T_2 = 323$ К, при которой он имеет плотность $0,847$ г/см³, и соответствующий температурный коэффициент поверхностного натяжения γ при $T_{кр} = 562,7$ К.

1.19. Плотность хлорбензола при температуре 60 °С равна $1,06$ г/см³, а при нуле – $1,128$ г/см³. Температурный коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 0,12 \cdot 10^{-3}$ Н/(м·К). Принимаем коэффициент K в уравнении Этвёша независимым от температуры.

Определить поверхностное натяжение хлорбензола при 60 °С и при нуле, если $T_{кр} = 632,4$ К.

1.20. На плоскую поверхность вода – воздух, удельная поверхностная энергия которой равна $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², помещена капля ксилола, имеющего поверхностное натяжение $\sigma_{ГЖ} = 30 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Капля ксилола растекается по поверхности воды, покрывая ее непрерывным тонким слоем. При расчете принять площадь поверхности воды много большей площади поверхности капли ксилола. Удельная поверхностная энергия на границе ксилол – вода равна $34 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Определить изменение поверхностной энергии системы при растекании капли, отнесенное к единице площади поверхности воды. На основании полученного результата объяснить причину растекания капли ксилола по поверхности.

1.21. На плоскую поверхность вода – воздух, площадью $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, помещена капля бензола сферической формы радиусом 5 мм. Поверхностное натяжение бензола $\sigma_{ГЖ} = 28,9 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, а работа адгезии на границе бензол – вода – $66,65 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Капля бензола растечется по поверхности воды, покрыв ее непрерывным тонким слоем.

Определить изменение поверхностной энергии системы при растекании капли. На основании полученного результата объяснить причину растекания капли бензола по поверхности.

1.22. На плоскую поверхность вода – воздух, площадью 10^{-3} м^2 , помещена капля октана сферической формы радиусом 1 см. Поверхностное натяжение октана $\sigma_{ГЖ} = 21,78 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Капля октана растечется по поверхности воды, покрыв ее непрерывным тонким слоем, при этом поверхностная энергия системы уменьшится на $27,32 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}$.

Чему равна работа адгезии на границе октан – вода?

1.23. Водная суспензия кварца содержит во взвешенном состоянии частицы дисперсной фазы сферической формы.

Во сколько раз изменится поверхностная энергия системы на границе вода – твердое, если радиус частиц кварца уменьшится в 5 раз при той же его массе?

1.24. Эмульсия бензола в воде содержит 10 г бензола, представленного каплями сферической формы радиусом 1 см. Удельная поверхностная энергия воды и бензола на границе с воздухом равна соответственно $71,15 \cdot 10^{-3}$ и $33,1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а работа адгезии этих жидкостей $65,54 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Плотность бензола $0,868 \text{ г/см}^3$.

Чему равна поверхностная энергия данной эмульсии?

1.25. Зерно кварца сферической формы находится в воде во взвешенном состоянии.

Во сколько раз изменится поверхностная энергия на границе вода – кварц, если радиус зерна кварца уменьшится в 5 раз?

Ответы к задачам

- 1.1.** $F = 3,24 \cdot 10^{-3}$ Н. **1.2.** $L = 7,5$ см. **1.3.** $F = 1,365 \cdot 10^{-3}$ Н.
1.4. $\sigma = 43,5 \cdot 10^3$ Дж/м². **1.5.** $\sigma = 52,9 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².
1.6. $W_c(\text{H}_2\text{O}) = 148,44 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $W_c(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 39,02 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²;
 $W_a = 42,48 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².
1.7. $\sigma = 21,76 \cdot 10^{-3}$ Н/м. **1.8.** $\sigma = 51,76 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².
1.9. $\sigma = 38,71 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². **1.10.** $\Delta E_{\text{пов}} = -43,5 \cdot 10^{-6}$ Дж.
1.11. Капля воды не будет растекаться по поверхности хлороформа, так как $\Delta E_{\text{пов}} = 0,36 \cdot 10^{-6}$ Дж > 0.
1.12. $\Delta E = -91,374 \cdot 10^{-7}$ Дж. **1.13.** $\Delta E = -108,87 \cdot 10^{-7}$ Дж.
1.14. $\Delta E = -67 \cdot 10^{-7}$ Дж.
1.15. $\gamma = 0,12 \cdot 10^{-3}$ Н/(м·К); $\sigma = 21,9 \cdot 10^{-3}$ Н/м.
1.16. $K = 1,46$. **1.17.** $\rho = 1,41$ г/см³.
1.18. $\sigma = 25,03 \cdot 10^{-3}$ Н/м; $\gamma = 0,13 \cdot 10^{-3}$ Н/(м·К).
1.19. $\sigma = 30,69 \cdot 10^{-3}$ и $\sigma = 37,89 \cdot 10^{-3}$ Н/м.
1.20. $\Delta E_{\text{пов}}/S_{\text{пов}} = -38,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². **1.21.** $\Delta E_{\text{пов}} = -54,1 \cdot 10^{-6}$ Дж.
1.22. $W_a = 43,53 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². **1.23.** E увеличится в 5 раз.
1.24. $E = 1,34 \cdot 10^{-3}$ Дж. **1.25.** E уменьшится в 25 раз.

1.2. ЯВЛЕНИЕ СМАЧИВАНИЯ И КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Смачивание – это явление, наблюдаемое на границе раздела трех соприкасающихся фаз и характеризующееся краевым углом смачивания. Линия, все точки которой принадлежат одновременно всем трем фазам, называется *периметром смачивания*. Краевой угол смачивания Θ – равновесный угол, образованный поверхностью твердой фазы и касательной к поверхности двух других соприкасающихся фаз в точке, принадлежащей периметру смачивания.

Явление смачивания может протекать:

- на границе твердое – жидкость – газ; в этом случае краевой угол смачивания измеряется через жидкую фазу и определяется по уравнению Юнга

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{ГГ} - \sigma_{ЖГ}}{\sigma_{ГЖ}}; \quad (1.6)$$

- на границе твердое – жидкость 1 – жидкость 2; в этом случае краевой угол измеряется через более полярную жидкость (обычно это вода) и при условии, что жидкость 1 более полярна, чем жидкость 2:

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{Ж2Г} - \sigma_{Ж1Г}}{\sigma_{Ж1Ж2}}. \quad (1.7)$$

Наибольшее практическое значение явление смачивания имеет на границе твердое – жидкость – газ (флотация, капиллярные явления и др.). Для этого случая уравнение Юнга (1.6) может быть преобразовано в уравнение Дюпре – Юнга

$$W_a = \sigma_{ГЖ}(1 + \cos\Theta), \quad (1.8)$$

где W_a – работа адгезии на границе твердое – жидкость, которая определяется по уравнению (1.2).

В зависимости от соотношения между величинами $\sigma_{ГГ}$, $\sigma_{ЖГ}$ и $\sigma_{ГЖ}$, которые определяют значение краевого угла смачивания, все твердые тела классифицируют по их смачиваемости жидкостью (табл.1.1).

Явление смачивания приводит к искривлению поверхности раздела на границах газ – жидкость или жидкость 1 – жидкость 2, что является причиной капиллярных явлений. *Суть капиллярных явлений* заключается в том, что давление в двух объемных фазах, разделенных искривленной поверхностью, в состоянии равновесия различно, причем, независимо от агрегатного состояния фаз, давление с вогнутой стороны поверхности раздела всегда больше, чем с выпуклой.

Таблица 1.1

**Классификация твердых тел по их смачиваемости жидкостью
на границе твердое – жидкость – газ (воздух)**

Тип твердого тела (по смачиваемости жидкостью)	Соотношение между $\sigma_{ГТ}$, $\sigma_{ЖТ}$ и $\sigma_{ГЖ}$	$\cos\Theta$	Θ	Соотношение между работой адгезии на границе твердое – жид- кость и работой когезии жидкости
Частный случай перехода от абсолютно гид- рофильного к частично гид- рофильному	$\sigma_{ГТ} = \sigma_{ЖТ} + \sigma_{ГЖ}$	1	0	$W_a = W_c$
Твердое тело час- тично гидро(лио)- фильно	$\sigma_{ЖТ} < \sigma_{ГТ} < \sigma_{ЖТ} +$ $+ \sigma_{ГЖ}$	$1 > \cos\Theta > 0$	$0^\circ < \Theta < 90^\circ$	$W_a > W_c/2$
Частный случай перехода от частично гидро- фильного тела к частично гидро- фобному	$\sigma_{ГТ} = \sigma_{ЖТ}$	0	90°	$W_a = W_c/2$
Твердое тело час- тично гидро- фобно	$\sigma_{ГТ} < \sigma_{ЖТ} < \sigma_{ГТ} +$ $+ \sigma_{ГЖ}$	$0 > \cos\Theta > -1$	$90^\circ < \Theta < 180^\circ$	$W_a < W_c/2$

Возникающая разность давлений ΔP называется *капиллярным давлением*, $\Delta P = P_\alpha - P_\beta$, где P_α и P_β – давление в фазе с соответственно вогнутой и выпуклой стороны поверхности раздела.

Капиллярное давление зависит от радиуса кривизны R поверхности раздела фаз и вычисляется по *уравнению Лапласа – Юнга*, которое для поверхности с постоянным радиусом кривизны (сфера или сферический сегмент) имеет вид

$$\Delta P = 2\sigma/R, \quad (1.9)$$

а для эллипсоидной поверхности с главными радиусами кривизны R_1 и R_2 соответственно

$$\Delta P = \sigma(1/R_1 + 1/R_2). \quad (1.10)$$

Важным следствием явления смачивания и наличия капиллярного давления является поднятие (или опускание) жидкости, граничащей с газообразной фазой и находящейся в капилляре, т.е. узкой трубке из твердого материала, опущенной в объем жидкой фазы. Высота поднятия (или опускания) жидкости в капилляре определяется по уравнению Жюрена

$$h = \frac{2\sigma_{\Gamma\text{Ж}}\cos\Theta}{rg(\rho_{\text{Ж}} - \rho_{\Gamma})}, \quad (1.11)$$

где r – радиус капилляра, м; g – ускорение свободного падения, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$, $\rho_{\text{Ж}}$ и ρ_{Γ} – плотность соответственно жидкой и газообразной фазы, кг/м^3 .

Если материал капилляра является частично гидро(лио)-фильным ($\cos\Theta > 0$), то $h > 0$ и имеет место поднятие жидкости в капилляре. Если материал капилляра частично гидро(лио)фобен ($\cos\Theta < 0$), то $h < 0$ и жидкость в капилляре опускается.

Примеры решения типовых задач

Пример 1.3. Частично гидрофильное твердое тело ($\Theta \neq 0$) кубической формы плавает на плоской поверхности вода – воздух таким образом, что периметр смачивания проходит по ребрам верхней грани куба, как показано на [рис.1.3](#). Такой случай плавания твердого тела называется мокрой флотацией. Максимальный размер плавающей частицы (длина ребра куба d) при прохождении периметра смачивания по ребрам куба, которые можно уподобить криволинейной поверхности с очень малым радиусом кривизны, отвечает следующему условию: угол, образованный касательной к поверхности вода – воздух и горизон-

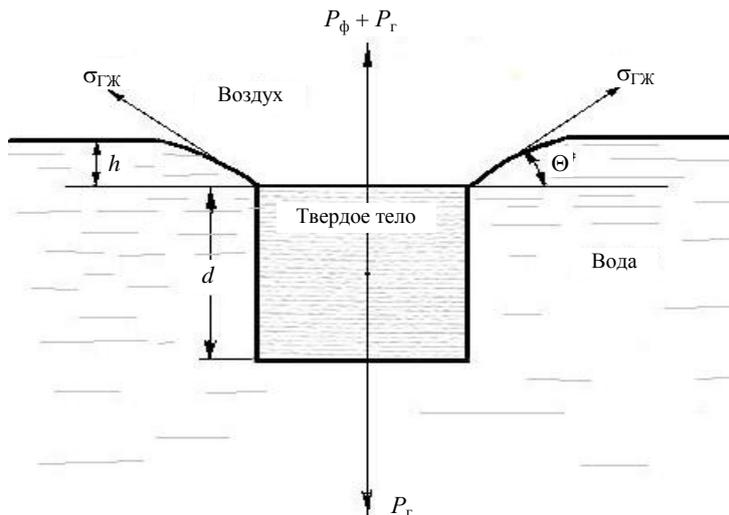


Рис.1.3. Условие плавания гидрофильного твердого тела кубической формы на плоской поверхности вода – воздух (мокрая флотация)

тальной плоскостью, измеренный через водную фазу, должен достичь своего максимального значения, равного краевому углу смачивания Θ .

Поверхностное натяжение $\sigma_{ГЖ} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м; плотность воды $\rho_{ж} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность твердого $\rho_{т} = 7 \cdot 10^3$ кг/м³; краевой угол смачивания $\Theta = 45^\circ$; гидростатическим давлением слоя воды высотой h на нижнюю грань твердого можно пренебречь.

Определить длину ребра куба d в миллиметрах.

Решение. Максимальный размер плавающей твердой границы находят из условия равновесия всех сил, действующих на частицу, по направлению ее отрыва от плоской поверхности вода – воздух, т.е. по вертикали.

На частицу по направлению отрыва действуют следующие силы (проекции сил):

- сила тяжести частицы $P_T = Vg\rho_t = d^3 \cdot 9,81 \cdot 7 \cdot 10^3 = 68,67 \cdot 10^3 d^3$ Н, где $V = d^3$ – объем частицы;

- сила гидростатического давления на нижнюю грань частицы (без учета давления слоя воды высотой h) $P_{\Gamma} = Vg\rho_{\text{ж}} = d^3 \cdot 9,81 \cdot 10^3 \text{ Н}$;

- сила, обусловленная наличием поверхностного натяжения на границе вода – воздух, $P_{\Phi} = \Pi\sigma_{\Gamma\text{ж}}\sin\Theta = 4d \cdot 73 \cdot 10^{-3} \cdot \sin 45^\circ = 204,4 \cdot 10^{-3} d \text{ Н}$, где $\Pi = 4d$ – периметр смачивания.

Из условия равновесия сил, действующих по направлению отрыва частицы, $P_{\Phi} + P_{\Gamma} = P_{\text{т}}$, находим искомое значение длины ребра частицы кубической формы:

$$204,4 \cdot 10^{-3} d + d^3 \cdot 9,81 \cdot 10^3 = 68,67 \cdot 10^3 d^3,$$

откуда

$$d = \sqrt{\frac{204,4 \cdot 10^{-3}}{(68,67 - 9,81) \cdot 10^3}} = \sqrt{3,47 \cdot 10^{-6}} = 1,863 \cdot 10^{-3} \text{ м} \approx 0,19 \text{ см} = 1,9 \text{ мм}.$$

Пример 1.4. В воду вертикально погружена часть капиллярной трубки, выполненной из частично гидрофильного твердого тела ($\Theta < 90^\circ$). Высота поднятия воды в капилляре $h = 1,5 \text{ см}$ (рис.1.4).

Определить капиллярное давление, если плотность воды $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а плотностью воздуха можно пренебречь.

Первый способ решения.

На нулевом уровне, отвечающем плоской поверхности, давление в контактирующих фазах одинаково и равно P_0 как внутри, так и снаружи капиллярной трубки. На уровне h мениска давление со стороны водной фазы $P_{\text{водн}}$ меньше, чем со стороны воздушной фазы $P_{\text{возд}}$, так как давление в фазе со стороны выпуклой поверхности раздела меньше, чем дав-

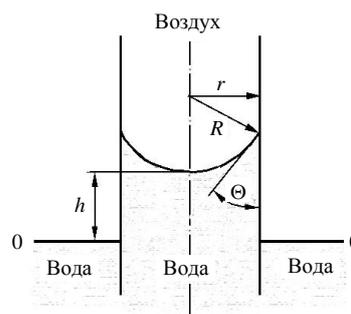


Рис.1.4. Равновесное состояние капиллярного поднятия жидкости

r – радиус капилляра; R – радиус кривизны мениска в капилляре; Θ – краевой угол смачивания

ление в фазе со стороны вогнутой поверхности раздела. Таким образом, капиллярное давление $\Delta P = P_{\text{возд}} - P_{\text{водн}}$.

На нулевом уровне (0-0) в водной фазе внутри капилляра давление P_0 должно быть уравновешено гидростатическим давлением P_{Γ} столба воды высотой h и давлением воды в капилляре $P_{\text{воды}}$, т.е. $P_0 = P_{\Gamma} + P_{\text{воды}}$.

Гидростатическое давление

$$P_{\Gamma} = \frac{mg}{S} = \frac{Sh\rho_{\text{H}_2\text{O}}g}{S} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}gh = 10^3 \cdot 9,81 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} = 147,15 \text{ Па},$$

где m – масса воды в капилляре; S – площадь сечения капилляра.

Если плотностью воздуха пренебречь, т.е. пренебречь давлением столба воздуха высотой h , то давление на нулевом уровне в воздушной фазе $P_0 = P_{\text{возд}}$.

Окончательно получим

$$\Delta P = P_{\text{возд}} - P_{\text{водн}} = P_0 - P_0 + P_{\Gamma} = P_{\Gamma} = 147,15 \text{ Па}.$$

Второй способ решения. Поскольку радиус кривизны R сферической поверхности, проведенный из точки пересечения касательной к этой поверхности, перпендикулярен касательной, то в соответствии с геометрическим построением (рис.1.4) $\cos\theta = r/R$. Подставив это выражение и уравнение (1.9) в уравнение Жюрена (1.11) и пренебрегая плотностью воздуха, получим

$$h = \frac{2\sigma_{\Gamma\text{Ж}} \cos\Theta}{rg(\rho_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{2\sigma_{\Gamma\text{Ж}}r}{rg(\rho_{\text{H}_2\text{O}})R} = \frac{\Delta P}{g\rho_{\text{H}_2\text{O}}},$$

т.е. $\Delta P = \rho_{\text{H}_2\text{O}}gh = P_{\Gamma} = 147,15 \text{ Па}$.

Пример 1.5. Вертикально установленная капиллярная трубка с внутренним диаметром $3 \cdot 10^2$ мкм нижним концом погружена в воду на глубину $h = 3$ см, а верхним соединена с сосудом, в котором поддерживается избыточное давление. Определить, при каком давлении в сосуде будет происходить отрыв пузырька воздуха от нижнего конца капилляра. Радиус кривизны R поверхности пузырька в момент его отрыва равен радиусу капилляра. Поверхностное натя-

жение $\sigma_{ГЖ} = 72 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды $\rho_{ж} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, а плотностью воздуха $\rho_{г}$ можно пренебречь.

Решение. Пузырек воздуха оторвется, когда давление в сосуде P станет равным сумме гидростатического давления столба воды высотой h и капиллярного давления, действующего у поверхности пузырька:

$$P = h\rho_{ж}g + 2\sigma_{ГЖ}/R = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^3 \cdot 9,81 + (2 \cdot 72 \cdot 10^{-3}) : (1,5 \cdot 10^{-4}) = 1524 \text{ Па.}$$

Задачи

1.26-1.33. Частично гидрофильное твердое тело кубической формы в условиях равновесия плавает на плоской поверхности вода – воздух таким образом, что периметр смачивания проходит по ребрам верхней грани куба, т.е. пять граней куба (четыре боковые и одна нижняя) контактируют с водой и только одна верхняя грань – с воздухом (см. пример 1.3 решения типовых задач).

При решении задач принять следующие постоянные условия: поверхностное натяжение $\sigma_{ГЖ} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды $\rho_{ж} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, гидростатическим давлением слоя воды над верхней гранью твердой частицы (слой высотой h , см. [рис.1.3](#)) на нижнюю грань твердого тела пренебречь. Переменные условия задач и задания указаны в [табл.1.2](#).

Таблица 1.2

Условия задач

Номер задачи	Максимальный размер плавающей частицы d , м	Плотность твердого $\rho_{г}$, кг/м ³	Краевой угол смачивания Θ
1.26	Вычислить	$7,5 \cdot 10^3$	60°
1.27	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^3$	Вычислить
1.28	Вычислить	$4,5 \cdot 10^3$	15°
1.29	$4,4 \cdot 10^{-3}$	Вычислить	45°
1.30	$5 \cdot 10^{-3}$	Вычислить	20°

Номер задачи	Максимальный размер плавающей частицы d , м	Плотность твердого ρ_T , кг/м ³	Краевой угол смачивания Θ
1.31	Вычислить	$6,2 \cdot 10^3$	15°
1.32	Вычислить	$5,5 \cdot 10^3$	30°
1.33	$2 \cdot 10^{-3}$	Вычислить	45°

1.34. Частично гидрофильное твердое тело кубической формы плавает на поверхности вода – воздух в положении **мокрой флотации** (см. пример 1.3, рис.1.3). Поверхностное натяжение $\sigma_{ГЖ} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а работа адгезии на границе твердое – вода $W_a = 124,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Определить максимальный размер плавающей частицы (длину ребра куба), если плотность твердого $\rho_T = 3,2 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды $\rho_ж = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, а гидростатическим давлением слоя воды толщиной h (см. рис.1.3) на нижнюю грань твердого можно пренебречь.

1.35. Максимальный размер частично гидрофильного твердого тела кубической формы (длина ребра куба), плавающей на поверхности вода – воздух в положении **мокрой флотации** (см. пример 1.3, рис.1.3) составляет 2,5 мм. Плотность твердого $\rho_T = 5,1 \cdot 10^3$ кг/м³, а плотность воды $\rho_ж = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Гидростатическим давлением слоя воды толщиной h (см. рис.1.3) на нижнюю грань твердого можно пренебречь.

Определить работу адгезии на границе твердое – вода, если поверхностное натяжение $\sigma_{ГЖ} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

1.36. В воду вертикально погружена капиллярная трубка, выполненная из частично гидрофильного твердого материала.

Определить высоту поднятия воды в капилляре, если плотность воды равна 10^3 кг/м³, работа когезии воды – 147 Дж/м², а радиус кривизны мениска в капилляре равен 0,5 мм. (Плотностью воздуха пренебречь.)

1.37. В воду вертикально погружена капиллярная трубка, выполненная из частично гидрофильного твердого материала. Работа адгезии на границе вода – материал капилляра равна $9,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Поверхностное натяжение воды $\sigma_{ГЖ} = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды равна $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а радиус капилляра 0,1 мм.

Определить высоту поднятия воды в капилляре, пренебрегая плотностью воздуха.

1.38. В воду вертикально погружена капиллярная трубка, выполненная из материала, краевой угол смачивания которого $\Theta = 20^\circ$, а работа адгезии на границе с водой $W_a = 4,365 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Плотность воды равна $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а радиус капилляра 1 мкм.

Определить высоту поднятия воды в капилляре, пренебрегая плотностью воздуха.

1.39. В воду вертикально погружена часть капиллярной трубки, выполненной из частично гидрофильного твердого материала. Радиус кривизны мениска в капилляре отвечает капиллярному давлению, равному $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Определить высоту поднятия воды в капилляре, если плотность воды равна 10^{-3} кг/м³, а плотностью воздуха можно пренебречь.

1.40. На какую высоту поднимется вода между двумя параллельными стеклянными пластинами, частично погруженными в воду перпендикулярно ее поверхности, если расстояние между пластинами $d = 0,5$ мм, $\sigma_{ГЖ} = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды равна $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а $\Theta = 0^\circ$? (Плотностью воздуха пренебречь.)

1.41. На какую глубину опустится вода между двумя параллельными пластинами из парафина, частично погруженными в воду перпендикулярно ее поверхности, если расстояние между пластинами $d = 0,1$ мм, $\sigma_{ГЖ} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды равна $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а $\Theta = 112^\circ$? (Плотностью воздуха пренебречь.)

1.42. Вертикально установленная капиллярная трубка нижним концом погружена в воду на глубину $h = 1$ см, а верхним соединена с сосудом, в котором поддерживается избыточное давление. При избыточном давлении в этом сосуде, равном 10^3 Па, происходит формирование и отрыв пузырька воздуха от нижнего конца капилляра. Радиус кривизны поверхности пузырька в момент отрыва равен радиусу капилляра.

Вычислить радиус капилляра, если работа когезии воды на воздухе $W_c = 144 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, плотность воды равна $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а плотностью воздуха можно пренебречь.

1.43. На какую высоту поднимется вода в капилляре, выполненном из частично гидрофильного твердого материала, если поверхностное натяжение $\sigma_{гж} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, радиус капилляра 0,3 мм, плотность воды $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а работа адгезии материала капилляра на границе с водой равна $0,1387$ Дж/м²? (Плотностью воздуха по сравнению с плотностью воды можно пренебречь.)

1.44. Вода в капилляре радиусом 0,1 мм поднимается на 85 см. Поверхностное натяжение воды $\sigma_{гж} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, плотность воды $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а плотностью воздуха по сравнению с плотностью воды можно пренебречь.

Определить работу адгезии материала капилляра на границе с водой.

1.45. Удельная поверхностная энергия на границе вода – хлорбензол при 30 °С равна $37,93 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². При этой температуре поверхностное натяжение воды равно $71,15 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а работа когезии хлорбензола на воздухе $64,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Определить работу адгезии на границе вода – хлорбензол.

1.46. Удельная поверхностная энергия на границе вода – хлороформ при 30 °С равна $31,39 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². При этой температуре работы когезии воды и хлороформа равны соответственно $142,3 \cdot 10^{-3}$ и $51,78 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Определить работу адгезии на границе вода – хлороформ.

1.47. Работа когезии воды $W_c = 145,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Краевой угол смачивания тефлона, граничащего одновременно с воздухом и водой, $\Theta = 120^\circ$.

Чему равна работа адгезии на границе тефлон – вода?

1.48. Чему равен краевой угол смачивания парафина, граничащего одновременно с воздухом и водой, если работа когезии воды $W_c = 145,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а работа адгезии на границе парафин – вода $W_a = 58,76 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²?

1.49. Если твердое тело частично гидрофильно, то на границе твердое – вода какая величина будет больше: работа адгезии W_a или половина работы когезии воды ($W_c/2$)? Ответ обосновать.

1.50. Удельная поверхностная энергия на границе вода – гексан при 10 °С равна $51,25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². При этой температуре по-

верхностное натяжение воды $\sigma_{ГЖ1} = 74,22 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а поверхностное натяжение гексана – $\sigma_{ГЖ2} = 19,51 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Определить работу адгезии на границе вода – гексан и работу когезии гексана.

Ответы к задачам

1.26. $d = 2,14$ мм. **1.27.** $\Theta = 15,7^\circ$.

1.28. $d = 1,48$ мм. **1.29.** $2,08 \cdot 10^3$ кг/м³. **1.30.** $1,36 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.31. $d = 1,22$ мм. **1.32.** $d = 1,74$ мм. **1.33.** $6,21 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.34. $3,07$ мм. **1.35.** $W_a = 0,111$ Дж/м². **1.36.** $h = 3$ см.

1.37. $h = 12,84$ см. **1.38.** $h = 13,94$ м. **1.39.** $h = 10,19$ см.

1.40. $h = 5,95$ см. **1.41.** $h = -0,11$ м. **1.42.** $r = 0,16$ мм.

1.43. $h = 44,69$ см. **1.44.** $W_a = 0,155$ Дж/м².

1.45. $W_a = 65,52 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². **1.46.** $W_a = 65,65 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

1.47. $W_a = 37,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². **1.48.** $\Theta = 112^\circ$.

1.50. $W_a = 42,48 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $W_c = 39,02 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

1.3. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция – самопроизвольный процесс увеличения концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объеме фазы, приводящий к уменьшению поверхностной энергии системы. Если адсорбция происходит на поверхности твердого тела, то тело называют *адсорбентом*, а поглощенное вещество вне зависимости от агрегатного состояния адсорбента – *адсорбатом*, или *адсорбтивом*. Однако основные закономерности адсорбции являются общими для поверхности раздела любых соприкасающихся фаз.

Количественно адсорбцию i -го компонента в молях на квадратный метр определяют по выражению $\Gamma_i = n_i^S / S$, где n_i^S – число молей адсорбата, перешедшее из объема фазы в поверхностный слой; S – площадь поверхности раздела фаз. Этот способ оценки адсорбции удобен, если поверхность раздела фаз легко измерить (например, в случае поверхности газ – жидкость). Для высокопористых твердых адсорбентов адсорбцию обычно обозначают m_i , измеряют в молях на килограмм или молях на грамм и относят к поверхности единицы их массы, т.е. $m_i = n_i^S / g$, где g – масса адсорбента.

Возможны случаи не только положительной адсорбции, при которой $n_i^S > 0$ и, следовательно, $\Gamma_i > 0$ и $m_i > 0$, но и отрицательной адсорбции, называемой также *десорбцией*, когда происходит вытеснение определенных компонентов из поверхностного слоя в объем фазы, в результате чего $n_i^S < 0$ и, следовательно, $\Gamma_i < 0$ и $m_i < 0$.

Адсорбция растворенных веществ на поверхности раздела газ – жидкий раствор подчиняется *уравнению изотермы адсорбции Гиббса*, имеющему при $T = \text{const}$ для относительно разбавленных растворов вид

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}. \quad (1.12)$$

В концентрированных растворах в этом уравнении вместо концентрации C используют активность.

Уравнение Гиббса позволяет разделить все вещества в растворе на две группы:

- *поверхностно-активные (ПАВ)*, для которых $(d\sigma/dC) < 0$ и, как следует из уравнения (1.12), величина адсорбции положительна ($\Gamma > 0$);

- *поверхностно-инактивные*, для которых $(d\sigma/dC) > 0$ и поэтому величина адсорбции отрицательна ($\Gamma < 0$).

Молекулы ПАВ имеют гетерополярное строение, т.е. состоят из полярной функциональной группы ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_4^-$, $-\text{SO}_3^-$,

– NH₂⁺, –ОН и др.) и неполярного углеводородного радикала, длина которого определяется числом атомов углерода в радикале и его строением. Такие молекулы называются *дифильными*. Их неполярный углеводородный радикал обращен в сторону менее полярной фазы адсорбционного слоя, а полярная функциональная группа – в сторону более полярной фазы.

Адсорбционную способность веществ на поверхности газ – жидкий раствор количественно можно оценить по производной $g = -(d\sigma/dC)$ при $C \rightarrow 0$, называемой *поверхностной активностью*, которую в честь Гиббса принято обозначать буквой g (не путать с массой). Графически эта величина определяется как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости $\sigma = f(C)$ в области концентраций, близких к нулю. При $C \rightarrow 0$ зависимость $\sigma = f(C)$ является линейной и в этом случае поверхностная активность не зависит от концентрации, поэтому ее можно определить, пользуясь уравнением $g = -(\Delta\sigma/\Delta C)$.

Другим фундаментальным уравнением адсорбции является *уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра*

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (1.13)$$

где Γ_{∞} – величина предельной адсорбции при плотной упаковке молекул адсорбата в пределах одного адсорбционного слоя на поверхности раздела фаз; K – константа равновесия адсорбции.

Предельная адсорбция

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{S_m N_A}, \quad (1.14)$$

где S_m – площадь, занимаемая молекулой адсорбата в поверхностном слое ("посадочная площадка"); N_A – число Авогадро.

Хотя уравнение (1.14) было выведено Ленгмюром для адсорбции газа на поверхности твердого тела, оно справедливо также для любой поверхности раздела фаз при условии мономолекулярной толщины адсорбционного слоя. Если адсорбция происходит на по-

верхности твердых пористых адсорбентов, уравнение Ленгмюра может быть использовано в форме

$$m = m_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}. \quad (1.13a)$$

В случае адсорбции газов вместо равновесной концентрации C можно использовать равновесное парциальное давление газа. В любом случае размерность константы K должна быть обратной размерности концентрации или давления.

Зная молярную массу адсорбата M в граммах на моль, его плотность ρ в граммах на кубический сантиметр и площадь поперечного сечения молекулы S_m в квадратных метрах, можно вычислить длину молекулы ПАВ в метрах

$$l_m = \frac{M \cdot 10^{-3}}{\rho S_m N_A}. \quad (1.15)$$

Из уравнения адсорбции Ленгмюра вытекают два важнейших следствия.

Следствие первое. При $C \rightarrow 0$, величина $KC \ll 1$ и зависимость $\Gamma = f(C)$ в этой области концентраций является линейной, т.е. $\Gamma = \Gamma_{\infty}KC$. Произведение двух постоянных величин $\Gamma_{\infty}K = K_{\Gamma}$ называют константой Генри, а область концентраций, отвечающих линейной зависимости $\Gamma = f(C)$, – областью Генри.

Линейная зависимость $\Gamma = f(C)$ автоматически приводит к линейной же зависимости $\sigma = f(C)$, что дает следующее соотношение:

$$-\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} = g = K_{\Gamma}RT = aK, \quad (1.16)$$

где a – постоянная величина для всех членов гомологического ряда ПАВ, $a = \Gamma_{\infty}RT$.

Следствие второе. При $C \rightarrow \infty$ величина $KC \gg 1$ и $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}$.

С учетом обоих следствий изотерма Ленгмюра имеет форму, изображенную на [рис.1.5](#).

По правилу Траубе, поверхностная активность g увеличивается в 3-3,5 раза (в среднем в 3,2 раза) при удлинении углеродной цепи радикала на одно звено (группу CH_2). Это же правило относится и к константе уравнения Ленгмюра, т.е.

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \frac{K_{n+1}}{K_n} = \gamma = 3 \div 3,5. \quad (1.17)$$

Применимость уравнения Ленгмюра и постоянные этого уравнения можно определить, приводя его к линейному виду одним из двух способов. Способ *а*

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \frac{1}{C} \quad (1.18a)$$

или

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\infty} + \frac{1}{m_\infty K} \frac{1}{C}. \quad (1.18b)$$

В этом случае зависимости $1/\Gamma = f(1/C)$ или $1/m = f(1/C)$ являются линейными, что позволяет графическим путем определить соответствующие постоянные (рис.1.6).

Поскольку $y = 1/m_\infty$, $m_\infty = 1/y$, а так как $\text{tg}\alpha = 1/m_\infty K$, то $K = y/\text{tg}\alpha$. В координатах $1/\Gamma - 1/C$, соответственно, $\Gamma_\infty = 1/y$.

Способ *б*. Почленным делением концентрации C на левую и правую части уравнения Ленгмюра получим

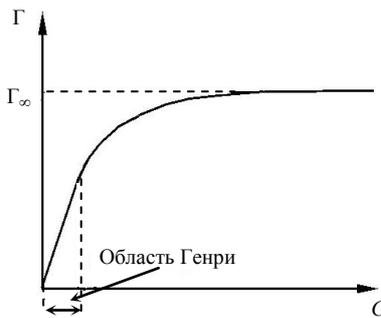


Рис.1.5. Изотерма адсорбции Ленгмюра на границе водный раствор ПАВ – газ (воздух)

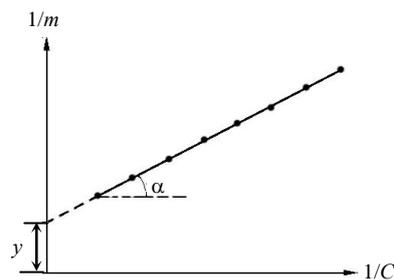


Рис.1.6. Графическая проверка применимости уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра и определение его постоянных способом *а*

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}C \quad (1.19a)$$

или

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{m_{\infty}K} + \frac{1}{m_{\infty}}C. \quad (1.19б)$$

В этом случае зависимости $C/\Gamma = f(C)$ или $C/m = f(C)$ также являются линейными, что позволяет определить соответствующие постоянные графическим методом (рис.1.7). Поскольку $\operatorname{tg}\alpha = 1/m_{\infty}$, $m_{\infty} = 1/\operatorname{tg}\alpha$, а так как $y = 1/m_{\infty}K$, то $K = 1/ym_{\infty} = \operatorname{tg}\alpha/y$. В координатах $C/\Gamma - C$, соответственно, $\Gamma_{\infty} = 1/\operatorname{tg}\alpha$.

В ограниченном диапазоне концентраций для адсорбции твердыми пористыми адсорбентами применимо уравнение Фрейндлиха

$$m = bC^{1/n}, \quad (1.20)$$

которое также может быть приведено к линейному виду путем логарифмирования:

$$\operatorname{lg}m = \operatorname{lg}b + (1/n)\operatorname{lg}C, \quad (1.20a)$$

где b и n – эмпирические постоянные.

Способ определения этих постоянных представлен на рис.1.8.

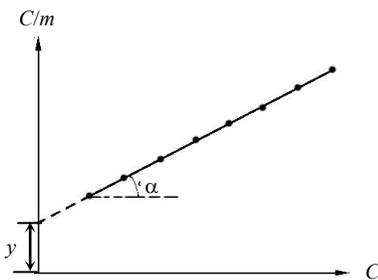


Рис.1.7. Графическая проверка уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра и определение его постоянных способом \bar{b}

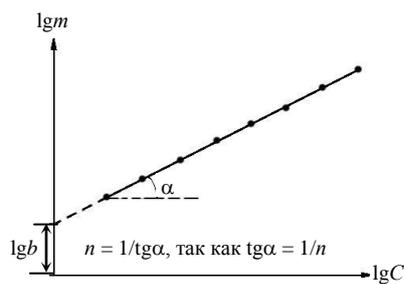


Рис.1.8. Графическая проверка применимости уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха и определение его постоянных

Сочетая уравнения Гиббса (1.12) и Ленгмюра (1.13), можно получить уравнение Шишковского

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(KC + 1), \quad (1.21)$$

где σ_0 и σ – поверхностное натяжение соответственно чистого растворителя и раствора ПАВ.

Уравнение (1.21) автор предварительно получил экспериментально.

При адсорбции газов и паров на поверхности многих твердых адсорбентов образуется полимолекулярный адсорбционный слой. В этих случаях уравнения изотерм мономолекулярной адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра становятся неприемлемыми. Среди многочисленных теорий полимолекулярной адсорбции наиболее универсальной является теория БЭТ (Бренауэра, Эммета, Теллера), исходящая из предпосылок, близких теории Ленгмюра. Теория БЭТ дает следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$m = m_\infty \frac{(p/p_S)K}{(1 - p/p_S)[1 + (K' - 1)p/p_S]}, \quad (1.22)$$

где p и p_S – соответственно равновесное давление газа и давление насыщенного газа в адсорбционном слое; K' – адсорбционная постоянная (безразмерная величина).

Уравнение (1.22) можно привести к виду

$$\frac{p/p_S}{(1 - p/p_S)m} = \frac{1}{m_\infty K'} + \frac{K' - 1}{K'} \frac{1}{m_\infty} \frac{p}{p_S}. \quad (1.23)$$

В уравнении (1.23) зависимость

$$\frac{p/p_S}{(1 - p/p_S)m} = f\left(\frac{p}{p_S}\right)$$

является линейной, что может быть использовано для определения соответствующих постоянных (рис.1.9). Зная площадь, занимаемую

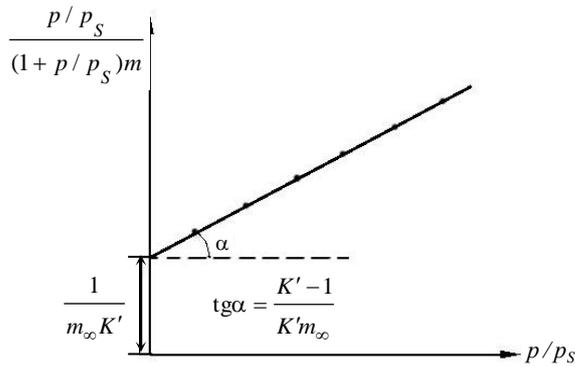


Рис.1.9. Способ проверки справедливости теории полимолекулярной адсорбции БЭТ и определение постоянных соответствующего уравнения изотермы адсорбции

одной молекулой газа в адсорбционном слое S_m , можно рассчитать удельную поверхность адсорбента по формуле

$$S = m_{\infty} S_m N_a. \quad (1.24)$$

Последнее выражение может быть использовано для любой теории адсорбции.

Примеры решения типовых задач

Пример 1.6. Экспериментально получена следующая зависимость $\sigma = f(C)$ для водного раствора гексанола при $T = 293$ К:

C , моль/м ³	0	0,1	0,2	0,398	0,631
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	71,3	70,8	70,1	69,4
C , моль/м ³	1,260	2,51	3,98	6,31	10,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	67,9	64,4	60,5	55,4	50,2

Задание 1. Определить коэффициенты a и K уравнения Шишковского (1.21), предельную адсорбцию Γ_{∞} , "посадочную площадку" молекулы гексанола S_m и его поверхностную активность g .

Решение. 1. Для определения коэффициентов уравнения Шишковского построим график зависимости поверхностного натяжения растворов гексанола от их концентрации, пользуясь приведенными экспериментальными данными (рис.1.10).

2. Графическую зависимость $\sigma = f(C)$, начиная с σ_0 , делят на равные части: $\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = \dots = \text{const}$. В данном примере график разделен на пять частей, так чтобы $\Delta\sigma_i = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. По точкам пересечения кривой с прямыми линиями,

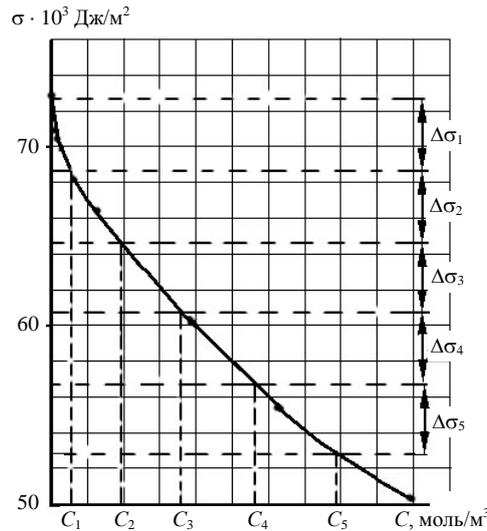


Рис.1.10. Определение постоянных уравнения Шишковского по графической зависимости $\sigma = f(C)$ для водного раствора гексанола

ограничивающими значения $\Delta\sigma_i$, как показано на рис.1.10, определяют значения соответствующих этим точкам концентраций раствора C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 . В данном примере эти концентрации имеют следующие значения, моль/м³: $C_1 = 0,7, C_2 = 2,2, C_3 = 3,7, C_4 = 5,5, C_5 = 7,6$. Затем определяют среднее значение некоторой постоянной $N_{\text{ср}} = \Sigma N_i/n$, где $N_i = C_{n+2} - C_{n+1} / (C_{n+1} - C_n)$; n – номер определяемой величины N_i .

В приводимом примере расчеты дают следующие значения N_i и $N_{\text{ср}}$:

$$N_1 = \frac{C_3 - C_2}{C_2 - C_1} = \frac{3,7 - 2,2}{2,2 - 0,7} = \frac{1,5}{1,5} = 1; \quad N_2 = \frac{C_4 - C_3}{C_3 - C_2} = \frac{5,5 - 3,7}{3,7 - 2,2} = \frac{1,8}{1,5} = 1,20;$$

$$N_3 = \frac{C_5 - C_4}{C_4 - C_3} = \frac{7,6 - 5,5}{5,5 - 3,7} = \frac{2,1}{1,8} = 1,17; \quad N_{\text{ср}} = (1,0 + 1,2 + 1,17) : 3 = 1,12.$$

Постоянную a уравнения Шишковского определяют по уравнению

$$a = \frac{\Delta\sigma_i}{\ln N_{\text{ср}}} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{0,1133} = 35,3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

3. Постоянную K уравнения Шишковского определяют по каждому значению N_i и C_i , используя выражение $K_n = N_{\text{ср}}^n - 1/C_n$, после чего рассчитывают среднее значение этой постоянной:

$$K_1 = \frac{1,12-1}{0,7} = 0,17; K_2 = \frac{1,12^2-1}{2,2} = 0,11; K_3 = \frac{1,12^3-1}{3,7} = 0,11;$$

$$K_{\text{ср}} = \frac{0,17+0,11+0,11}{3} = 0,13 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

4. Предельную адсорбцию Γ_{∞} определяют по уравнению

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = \frac{35,3 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 293} = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2, \text{ а "посадочную площадку"}$$

молекулы – по уравнению (1.14):

$$S_m = \frac{1}{1,45 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 11,45 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

5. Зависимость $\sigma = f(C)$ при малых концентрациях (до $C = 0,2$ моль/м³) является линейной и поверхностную активность g определяют по выражению

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -\frac{70,8-72,75}{0,2-0} = 9,75 \text{ (Дж}\cdot\text{м)/моль}.$$

Задание 2. Используя результаты решения задания 1, определить зависимость $\sigma = f(C)$ для концентраций, заданных в примере 1.6, в случае адсорбции бутилового спирта при температуре $T = 293$ К. При решении задания принять для правила Траубе коэффициент $\gamma = 3,2$.

Решение. 1. Бутиловый спирт C_4H_7OH и гексанол $C_6H_{11}OH$ относятся к одному гомологическому ряду алифатических спиртов, отличаясь между собой двумя звеньями CH_2 углеводородного радикала.

Для членов одного гомологического ряда постоянная a уравнения Шишковского имеет одинаковое значение и, как было вычислено при решении задания 1, $a = 35,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Постоянную K находят, используя правило Траубе, согласно которому отношение $K_6/K_4 = 3,2^2$, где 6 и 4 – число атомов углерода в радикалах соответственно гексанола и бутанола. В таком случае для бутилового спирта

$$K_4 = \frac{K_6}{3,2^2} = \frac{0,13}{3,2^2} = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

2. Располагая значениями постоянных уравнения Шишковского (1.21) $a = 35,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² и $K_4 = 1,27 \cdot 10^{-2}$ м³/моль, по этому уравнению рассчитывают поверхностное натяжение σ растворов бутилового спирта заданных концентраций:

C , моль/м ³	0	0,1	0,2	0,398	1,260	3,98	10,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	72,70	72,66	72,57	72,19	71,0	68,51

Пример 1.7. Рассчитать постоянные уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ K' и m_∞ , а также удельную поверхность адсорбента при адсорбции на нем паров бензола, для которого площадь, занимаемая одной молекулой $S_m = 49 \cdot 10^{-20}$ м². Расчет произвести по уравнению изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ с использованием следующих экспериментальных данных:

p/p_s	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
$m \cdot 10^3$, моль/кг	14,9	34,8	47,2	56,8	66,3	79,3	101,0

Решение. 1. Проверяют применимость к экспериментальным данным теории БЭТ. С этой целью рассчитывают абсциссу и ординату уравнения изотермы адсорбции БЭТ в линейной форме:

$$y = \frac{p/p_s}{m(1-p/p_s)} \text{ и } x = p/p_s.$$

Для нашего примера получены следующие результаты:

x	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
y , кг/моль	1,650	2,499	3,449	4,400	5,466	6,790	8,434

Полученная линейная зависимость (рис.1.11) свидетельствует о применимости к данному случаю адсорбции теории БЭТ и позволяет определить постоянные соответствующего уравнения.

2. Из рис.1.11 следует, что $1/(m_\infty K') = 1,25$ кг/моль. Угловой коэффициент прямой $\text{tg}\alpha = y'/x' = 7,5 - 3/(0,4 - 0,11) = 4,5/0,29 = 15,52$ кг/моль.

3. Решая систему из двух уравнений относительно m' и K'

$$\frac{1}{m_\infty K'} = 1,25; \quad \frac{K'-1}{K'} \frac{1}{m_\infty} = 15,52,$$

получим значения константы $K' = 13,41$ и $m_\infty = 0,06$ моль/кг.

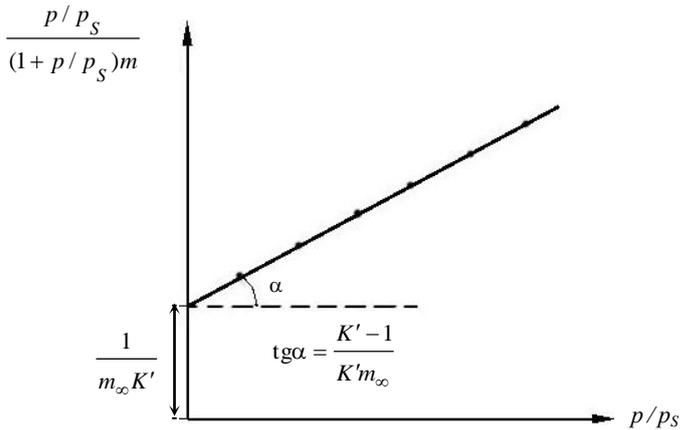


Рис.1.11. Проверка применимости уравнения БЭТ и определение соответствующих постоянных

4. Используя $m_{\infty} = 0,06$ моль/кг, по выражению (1.24) рассчитывают удельную поверхность адсорбента: $S_{уд.} = S_m m_{\infty} N_A = 49 \cdot 10^{-20} \times 0,06 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 17,7 \cdot 10^3$ м²/кг.

Задачи

1.51. Область Генри при адсорбции жирной карбоновой кислоты из водного раствора на поверхности раствор – воздух отвечает области ее концентраций от 0 до 0,75 моль/м³ при 20 °С. В пределах этих концентраций поверхностное натяжение меняется от $72,75 \cdot 10^{-3}$ до $50,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Определить поверхностную активность кислоты и ее адсорбцию при равновесной концентрации 0,3 моль/м³.

1.52. Область Генри при адсорбции гексанола из его водного раствора на поверхности раствор – воздух отвечает области его концентраций от 0 до 0,25 моль/м³ при 20 °С. В пределах этих концентраций поверхностное натяжение меняется от $72,75 \cdot 10^{-3}$ до $71,0 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Определить поверхностную активность гексанола и константу Генри.

1.53. Область Генри при адсорбции нонановой кислоты из ее водного раствора на поверхности раствор – воздух отвечает области ее концентраций от 0 до 0,25 моль/м³ при температуре 293 К. В пределах этих концентраций поверхностное натяжение уменьшается от $72,75 \cdot 10^{-3}$ до $69,4 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Определить поверхностную активность нонановой кислоты и ее адсорбцию при равновесной концентрации 0,15 моль/м³.

1.54. Область Генри при адсорбции пентанола из его водного раствора на поверхности раствор – воздух отвечает области его концентраций от 0 до 1,0 моль/м³ при температуре 273 К. В пределах этих концентраций поверхностное натяжение уменьшается от $72,75 \cdot 10^{-3}$ до $70,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Определить поверхностную активность бутилового спирта (бутанола) и его адсорбцию при равновесной концентрации 0,5 моль/м³.

1.55. Экспериментально полученные данные зависимости поверхностного натяжения водного раствора нонановой кислоты при температуре 293 К от его концентрации следующие:

$C \cdot 10$, моль/м ³	0	0,1	0,16	0,25	1,00	1,26
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	72,75	70,5	70,0	69,4	64,8	63,0
$C \cdot 10$, моль/м ³	1,59	2,0	2,5	4,0	6,31	
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	60,9	58,5	55,0	50,2	44,6	

Определить коэффициенты a и K уравнения Шишковского, предельную адсорбцию Γ_∞ , "посадочную площадку" молекулы кислоты S_m и поверхностную активность g .

1.56. Используя экспериментальные данные задачи 1.55, определить для водного раствора октановой кислоты коэффициенты уравнения Шишковского и поверхностную активность.

1.57. Используя экспериментальные данные задачи 1.55, определить для водного раствора каприловой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ коэффициенты уравнения Шишковского и поверхностную активность.

1.58. Построить зависимость $\sigma = f(C)$ для адсорбции лаурата калия ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{K}$) из водного раствора на поверхности воздух – водный раствор, используя следующие экспериментальные данные, полученные при температуре 293 К:

C , моль/м ³	0	500	$1 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	63,0	58,5	54,0	44,0	36,5	34,0

Определить постоянные уравнения Шишковского, предельную адсорбцию моно слоя Γ_∞ и "посадочную площадку" молекулы лаурата калия S_m .

1.59. Проверить справедливость уравнения Фрейндлиха для адсорбции уксусной кислоты из ее водного раствора углем по следующим экспериментальным данным:

C , моль/м ³	18	31	62	126	208
m , моль/кг	0,467	0,624	0,801	1,110	1,550

Найти постоянные уравнения Фрейндлиха.

1.60. Проверить справедливость уравнения Фрейндлиха для адсорбции углекислого газа активированным углем по следующим экспериментальным данным:

Парциальное давление CO_2 , атм	0,045	0,100	0,144	0,250	0,460
m , ммоль/кг	66,7	93,2	117,2	145,0	177,0

Найти постоянные уравнения Фрейндлиха и определить, сколько граммов углекислого газа адсорбирует 1 кг угля, если $P_{\text{CO}_2} = 0,3$ атм.

1.61. Используя условия задачи 1.59, при плотности уксусной кислоты $\rho = 1,05$ г/см³ и "посадочной площадки" молекулы $S_m = 20 \cdot 20^{-20}$ м, аналитическим (не графическим) методом определить постоянные уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, длину молекулы уксусной кислоты l_m и удельную поверхность угля.

1.62. Проверить справедливость уравнения Ленгмюра для адсорбции ацетона из его водного раствора активированным углем по следующим экспериментальным данным:

C , моль/м ³	2,34	14,65	88,62	177,7	269,0
m , моль/кг	0,208	0,618	1,50	2,08	2,88

Определить постоянные уравнения Ленгмюра и процентную концентрацию ацетона $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ в угле при насыщении.

1.63. Проверить справедливость уравнения Ленгмюра для адсорбции анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) из его водного раствора активированным углем по следующим экспериментальным данным:

C , моль/м ³	0,1	0,40	0,75	1,25	1,75
m , моль/кг	0,03	0,058	0,07	0,087	0,092

Определить постоянные уравнения m_∞ и K и процентную концентрацию анилина в угле при насыщении.

1.64. Проверить справедливость уравнения Ленгмюра для адсорбции активированным углем бензойной кислоты из раствора ее в бензоле по следующим экспериментальным данным:

C , моль/м ³	6,0	25,0	53,0	118
m , моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,04

Определить постоянные уравнения m_∞ и K и минимальное количество угля, необходимое для очистки 1 м^3 бензола от бензойной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), если ее концентрация равна 20 мг/л .

1.65. При исследовании адсорбции уксусной кислоты навески активированного угля по 3 г каждая помещали в ее водные растворы с различной концентрацией, объемом 100 мл и температурой $25 \text{ }^\circ\text{C}$. После достижения адсорбционного равновесия растворы отделяли от угля и определяли содержание в них кислоты титрованием $0,1 \text{ н}$ раствором NaOH . Полученные результаты приведены в [табл.1.3](#).

Таблица 1.3

Результаты титрования

Объем пробы раствора для титрования, мл	Израсходовано при титровании $0,1 \text{ н}$ раствора NaOH , мл	
	исходного	равновесного
5	18,30	14,80
10	18,25	13,45
25	22,45	14,40
50	23,00	10,20
50	10,60	3,65
50	5,50	1,20

На основании полученных данных построить изотерму адсорбции и определить процентное содержание кислоты в угле при насыщении.

1.66. На основании экспериментальных данных задачи 1.65 проверить справедливость уравнения Ленгмюра в случае адсорбции уксусной кислоты активированным углем, а также найти постоянные этих уравнений.

1.67. На основе экспериментов получены следующие данные:

p/p_s	0,04	0,09	0,16	0,20	0,30
m , моль/кг	2,2	2,62	2,94	3,11	3,58

Определить постоянные K' и m_∞ уравнения изотермы адсорбции БЭТ, а также удельную поверхность адсорбента при адсорбции на нем газообразного азота, "посадочная площадка" одной молекулы которого S_m равна $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

1.68. На основе экспериментов получены следующие данные:

p/p_S	0,05	0,1	0,15	0,20	0,30
m , моль/кг	0,36	0,51	0,60	0,68	0,82

Используя изотерму адсорбции БЭТ, определить удельную поверхность адсорбента при адсорбции на нем паров бензола, "посадочная площадка" молекулы которого $S_m = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

1.69. При условиях, приведенных в задаче 1.68, определить адсорбцию паров бензола при значении $p/p_S = 0,4$.

1.70. При адсорбции паров бензола на поверхности адсорбента получены следующие экспериментальные данные:

p/p_S	0,06	0,1	0,15	0,20	0,25
m , моль/кг	0,26	0,35	0,43	0,50	0,56

Используя теорию БЭТ, определить адсорбцию паров бензола при $p/p_S = 0,3$.

1.71. При адсорбции азота на поверхности адсорбента были получены следующие экспериментальные данные:

p/p_S	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16
m , моль/кг	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12

Используя теорию БЭТ, определить адсорбцию азота при $p/p_S = 0,18$.

1.72. При адсорбции паров хлороформа на поверхности адсорбента получены следующие экспериментальные данные:

p/p_S	0,06	0,12	0,20	0,30
m , моль/кг	0,40	0,55	0,68	0,83

Используя теорию БЭТ, определить адсорбцию паров хлороформа при $p/p_s = 0,5$.

1.73. Полная динамическая обменная емкость катионита КУ-2 равна $4,5 \cdot 10^{-3}$ г-экв/г.

Какое минимальное количество катионита потребуется для очистки 1 м^3 сточных вод от ионов меди, если их концентрация равна 10 мг/л ?

1.74. Полная динамическая обменная емкость анионита АВ-17 равна $6,8 \cdot 10^{-3}$ г-экв/г.

Какое минимальное количество анионита необходимо для очистки 1 м^3 цинкового электролита от ионов хлора, если концентрация их равна 20 мг/л ?

1.75. Емкость до проскока катионита КБ-4П в натриевой форме составляет $10,2 \cdot 10^{-3}$ г-экв/г.

Какое минимальное количество катионита необходимо для очистки 10 м^3 сточных вод от ионов никеля, если их концентрация равна 50 мг/л , а по санитарным нормам допускается не более 1 мг/л (считать равной концентрации проскока)? Какова будет концентрация ионов натрия в сточной воде после ее очистки?

Ответы к задачам

1.51. $g = 0,03 \text{ Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$; $\Gamma = 3,69 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

1.52. $g = 0,007 \text{ Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$; $K_\Gamma = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

1.53. $g = 0,0134 \text{ Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$; $\Gamma = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

1.54. $g = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$; $\Gamma = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2$.

1.55. $a = 14,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$; $K = 0,86 \text{ м}^3/\text{моль}$; $\Gamma_\infty = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$;
 $S_m = 28 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$; $g = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.

1.56. $a = 14,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$; $K = 0,27 \text{ м}^3/\text{моль}$; $g = 0,7 \cdot 10^{-2} \text{ Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.

1.57. $a = 14,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$; $K = 0,084 \text{ м}^3/\text{моль}$;
 $g = 0,22 \cdot 10^{-2} \text{ Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.

1.58. $a = 10,67 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$; $K = 2,8 \text{ м}^3/\text{моль}$; $\Gamma_{\infty} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$;
 $S_m = 41,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

1.59. $b = 0,132 \text{ моль/кг}$; $n = 2,26$.

1.60. $b = 275,4 \text{ ммоль/кг}$; $n = 2,13$; $6,86 \text{ г/кг}$.

1.61. $K = 12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$; $m_{\infty} = 1,87 \text{ моль/кг}$; $l_m = 0,47 \cdot 10^{-6} \text{ м}$;
 $S_{\text{уд}} = 225,15 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$.

1.62. $m_{\infty} = 2,9 \text{ моль/кг}$; $K = 17,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$; $16,82 \%$.

1.63. $m_{\infty} = 1,18 \text{ моль/кг}$; $K = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$; $2,43 \%$.

1.64. $m_{\infty} = 1,18 \text{ моль/кг}$; $K = 0,083 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$; $0,14 \text{ кг}$.

1.65. $16,2 \%$. **1.66.** $m_{\infty} = 2,7 \text{ моль/кг}$; $K = 19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$.

1.67. $K = 127,6$; $m_{\infty} = 2,61 \text{ моль/кг}$; $S_{\text{уд}} = 254,5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$.

1.68. $S_{\text{уд}} = 184,4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. **1.69.** $m = 0,98 \text{ моль/кг}$.

1.70. $m = 0,63 \text{ моль/кг}$. **1.71.** $m = 3,23 \text{ моль/кг}$. **1.72.** $m = 1,2 \text{ моль/кг}$.

1.73. 70 г . **1.74.** $82,8 \text{ г}$. **1.75.** $1,637 \text{ кг}$; $C_{\text{Na}^+} = 38,4 \text{ мг/л}$.

2. СВОЙСТВА КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

2.1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулярно-кинетическая теория, изучающая законы самопроизвольного движения молекул, рассматривает дисперсные системы как частный случай истинных растворов, т.е. дисперсионную среду – как растворитель, а дисперсную фазу – как растворенное вещество. Обширные теоретические и экспериментальные исследования показали, что, несмотря на качественное своеобразие высокодисперсных систем, связанное с поверхностными явлениями на границах раздела фаз, молекулярно-кинетические свойства коллоидных и молекулярных растворов принципиально не отличаются

и описываются общими законами. К ним относятся, например, такие коллигативные (зависящие от числа кинетических единиц в единице объема или массы) свойства растворов, как диффузия, осмотическое и поверхностное давление, изменения давления пара и температур кипения и кристаллизации.

С ростом степени дисперсности системы число частиц дисперсной фазы резко возрастает (см. таблицу), но остается на много порядков меньше числа молекул в истинных растворах, поэтому все молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем выражены значительно слабее.

Изменение числа частиц кубической формы при последовательном уменьшении линейного размера каждой частицы в 10 раз

Длина ребра, см	Число кубиков	Системы
1	1	Грубодисперсные
10^{-1}	10^3	
10^{-2}	10^6	
10^{-3}	10^9	Тонкие суспензии и эмульсии
10^{-4}	10^{12}	
10^{-5}	10^{15}	Коллоидно-дисперсные
10^{-6}	10^{18}	
10^{-7}	10^{21}	
10^{-8}	–	Истинные растворы. Поверхность раздела исчезает

Важным условием применимости молекулярно-кинетической теории к коллоидным растворам является достаточно большое число частиц.

Измерения молекулярно-кинетических свойств коллоидных систем позволяют на основании экспериментальных данных определить степень дисперсности коллоидных систем, исходя из их важнейших характеристик – линейных размеров, массы, мольной массы коллоидных частиц.

2.1.1. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Осмотическое давление в разбавленных растворах неэлектролитов определяется уравнением Вант-Гоффа

$$\pi = CRT, \quad (2.1)$$

где C – молярная концентрация.

Ее можно представить как число молекул растворенного вещества N в единице объема V , деленное на число Авогадро N_A , т.е.

$$C = N/(N_A V). \quad (2.2)$$

Следовательно,

$$\pi = \frac{N}{V} \frac{RT}{N_A}. \quad (2.3)$$

Таким образом, осмотическое давление прямо пропорционально числу кинетических частиц, принимающих участие в молекулярно-тепловом движении, т.е. числу молекул в единице объема для истинных растворов или числу коллоидных частиц в единице объема для коллоидных растворов.

Последняя величина N/V , т.е. число коллоидных частиц в единице объема раствора, называется *частичной* или *счетной концентрацией дисперсной фазы*, а после ее деления на число Авогадро получаем молярную (грамм-частичную) концентрацию, идентичную уравнению (2.2).

Умножая массу отдельной частицы m на число Авогадро, получаем *частичную (счетную) молекулярную массу* коллоидных частиц, $M_n = mN_A$, выраженную в граммах. Для растворов высокомолекулярных соединений (ВМС) ее значение совпадает с молекулярной массой и может быть определено по осмотическому давлению раствора.

Частичная концентрация дисперсной фазы в коллоидных растворах, как можно видеть из [таблицы](#), обратно пропорциональна кубу линейных размеров частиц. Поскольку размеры коллоидных частиц обычно на несколько порядков больше размеров молекул, частичные концентрации коллоидных растворов и, следовательно,

их осмотическое давление чрезвычайно малы по сравнению с растворами молекулярными. В принципе осмометрический метод позволяет судить о размерах коллоидных частиц, но большие погрешности при измерениях делают этот метод мало надежным.

2.1.2. ДИФФУЗИЯ

Диффузией называется самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц (молекул или коллоидных частиц) при возникновении градиента их концентрации, придающего определенную направленность их беспорядочному тепловому движению.

Явление диффузии универсально, т.е. имеет место при смешении газов, молекул или ионов истинных растворов, а также частиц дисперсной фазы коллоидных растворов, если они достаточно малы, чтобы принимать участие в броуновском движении.

Скорость диффузии выражается количеством вещества, проходящего в единицу времени через единицу площади поверхности, и в соответствии с первым законом Фика

$$\frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau} = - \frac{dc}{dx} D, \quad (2.4)$$

где S – площадь поперечного сечения, через которую диффундирует вещество; n – количество вещества в молях; τ – время, с; производная dc/dx – градиент концентрации, т.е. изменение концентрации вещества на единицу длины в направлении, противоположном процессу диффузии (характеризует степень невыровненности концентрации в системе); D – коэффициент диффузии; знак минус означает, что диффузионный поток направлен в сторону уменьшения концентрации вещества.

Из уравнения (2.4) следует, что коэффициент диффузии D численно равен количеству вещества в молях, диффундирующего в единицу времени через единицу площади поверхности при градиенте концентрации – (dc/dx) , равном единице. Коэффициент диффузии связан с размером диффундирующих частиц. Для частиц сферической формы в соответствии с уравнением Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}, \quad (2.5)$$

где η – вязкость среды; r – радиус условно сферических диффундирующих частиц.

Зная коэффициент диффузии, можно, таким образом, вычислить весьма важный параметр коллоидной системы – радиус частиц.

Поскольку частичные концентрации и, следовательно, их градиенты в коллоидных растворах очень малы, скорость диффузии в них на 2-4 порядка меньше, чем для обычных молекул и ионов. На практике коэффициент диффузии чаще определяют по среднему сдвигу частиц на основании наблюдений за их броуновским движением.

2.1.3. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Броуновское движение, обнаруженное в 1827 г. ботаником Робертом Броуном, заключается в непрерывном, беспорядочном и не затухающим во времени движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул дисперсионной среды. Оно проявляется тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса и размеры частиц, а также вязкость среды. Если частица достаточно крупная (порядка 10^{-4} см), то удары молекул среды со всех сторон компенсируются, и она, не совершая заметных пробегов, "танцует" на месте, совершая колебания около некоторого центра. Если же молекулы среды ударяются о частицы коллоидной степени дисперсности (10^{-5} - 10^{-7} см), то часть ударов может оказаться нескомпенсированной, и частицы совершают равновероятные в любом направлении пробеги.

Если в коллоидной системе не выравнены концентрации, то частицы, находящиеся в броуновском движении, обнаруживают также заметное диффузионное перемещение. Таким образом, реальный путь, совершаемый частицей, весьма сложен (рис.2.1). Наблюдения в ультрамикроскопе дают возможность определить сдвиг частицы: $\Delta x = A' - B'$, т.е. проекцию ее пути на одну из осей координат.

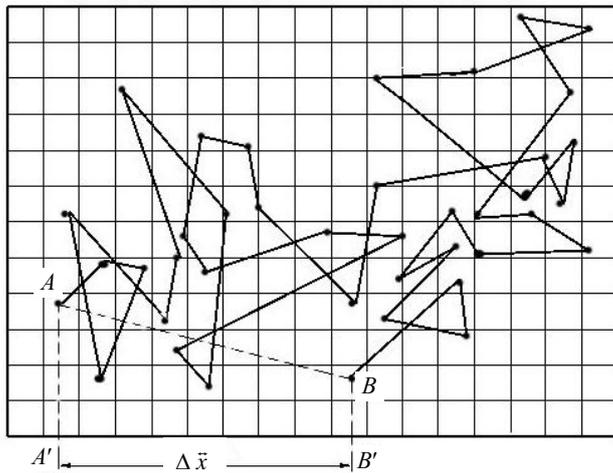


Рис.2.1. Схема броуновского движения коллоидной частицы

При достаточно большом числе наблюдений среднеарифметическая величина сдвига частицы обращается в нуль вследствие равновероятности ее движения в любом направлении. Поэтому для количественной оценки интенсивности теплового движения частиц используют не среднеарифметическую, а среднеквадратичную величину их сдвигов, вычисляемую по формуле

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_i^2}{n}},$$

где n – число сдвигов за определенный промежуток времени.

Подобное изучение движения коллоидных частиц в поле зрения ультрамикроскопа, впервые проведенные Ж.Перреном и Г.Сведбергом, позволили А.Эйнштейну и М.Смолуховскому разработать статистическую теорию броуновского движения частиц, их диффузии и флуктуации, получившую многочисленные экспериментальные доказательства.

Для сферических частиц с радиусом r теория Эйнштейна дает уравнение среднего сдвига

$$\Delta \bar{x}^2 = \frac{RT\tau}{N_A 3\pi\eta r}, \quad (2.6)$$

уравнение коэффициента диффузии (2.5) и вытекающее из них уравнение связи между средним сдвигом и коэффициентом диффузии

$$\Delta \bar{x}^2 = 2D\tau. \quad (2.7)$$

Эти уравнения позволяют по экспериментальным данным определить значение числа Авогадро и могут быть использованы для определения среднего радиуса частиц.

Подсчитывая число частиц в поле зрения ультрамикроскопа, можно оценить также их средний радиус

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{CV}{v\rho}}, \quad (2.8)$$

где C – концентрация дисперсной фазы в системе, % по массе; V – объем, в котором производился подсчет частиц (оптически выделенный объем); v – среднее число частиц в этом объеме; ρ – плотность вещества дисперсной фазы.

Основанное на общих положениях молекулярно-кинетической теории уравнение (2.7) имеет большое практическое значение. Оно может быть использовано для любых (сферических, незаряженных и невзаимодействующих, несольватированных) частиц: молекул газа и растворенных веществ, коллоидных частиц, для оценки времени диффузии газов через пористые поглотители и катализаторы. Время прохождения фронтом газа пути l , соответствующего $\Delta \bar{x}$, ориентировочно можно оценить как

$$\tau \approx l^2 / 2D. \quad (2.9)$$

2.1.4. СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Частицы дисперсной фазы в гравитационном поле оседают, если их плотность ρ больше плотности дисперсионной среды ρ_0 , или всплывают, если их плотность меньше плотности дисперсионной среды. Сила гравитационного поля, под действием которого частицы дисперсной фа-

зы оседают (седиментируют) или всплывают, с учетом выталкивающей силы по закону Архимеда $F_{\text{сед}} = g(m - m_0)$, где g – ускорение силы тяжести; m – масса частицы; m_0 – масса дисперсионной среды, вытесненной частицей данного объема. Для частиц сферической формы

$$F_{\text{сед}} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g.$$

Одновременно на частицу действует сила сопротивления вязкой среды, возрастающая с увеличением скорости ее движения и по закону Стокса равная $6\pi\eta r u$, где η – вязкость среды; u – скорость движения частицы. При установившемся равномерном движении эти силы выравниваются и скорость равномерного движения частицы

$$u_{\text{сед}} = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 (\rho - \rho_0) g}{6\pi\eta r} = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta}. \quad (2.10)$$

Таким образом, скорость свободно движущейся под действием силы тяжести частицы прямо пропорциональна квадрату ее радиуса, разности плотностей частицы и среды и обратно пропорциональна вязкости среды.

Определив скорость седиментации частиц, можно вычислить их размеры. Из уравнения (2.10)

$$r = \sqrt{\frac{9u\eta}{2g(\rho - \rho_0)}} = K\sqrt{u}, \quad (2.11)$$

где K – величина постоянная для данной системы и условий опыта и называемая постоянной Стокса, $K = \sqrt{9\eta/[2g(\rho - \rho_0)]}$.

Если за время τ частицы оседают на расстояние h , то при равномерном движении скорость седиментации

$$u_{\text{сед}} = h/\tau, \quad r = K\sqrt{h/\tau}. \quad (2.12)$$

Уравнение (2.11) справедливо лишь для твердых сферических и не взаимодействующих между собой частиц монодисперсных суспензий. Для частиц произвольной формы оно дает эквивалентный радиус, т.е. радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью.

Это уравнение лежит в основе *седиментационного анализа* относительно грубодисперсных систем с размером частиц более 10–4 см.

В реальных полидисперсных системах более крупные частицы оседают быстрее, более мелкие – отстают и поэтому четкая граница раздела фаз отсутствует. В этом случае задачей седиментационного анализа является определение относительного содержания отдельных фракций системы, для чего определяют массу оседающих частиц за определенные отрезки времени с последующей обработкой экспериментальных данных графическим или аналитическим методами.

По мере роста степени дисперсности скорость оседания частиц в гравитационном поле резко уменьшается (см. уравнение (2.10) и для коллоидных частиц размером 10^{-5} - 10^{-7} см составляет месяцы и годы. Процесс оседания частиц дисперсной фазы в этих системах компенсируется их встречной диффузией при возникновении градиента концентраций и броуновским движением, в результате чего в системе устанавливается *седиментационно-диффузионное равновесие*, при котором частицы удерживаются во взвешенном состоянии. Это означает, что коллоидно-дисперсные системы являются *кинетически (седиментационно) устойчивыми*.

Закон распределения коллоидных частиц по высоте в состоянии равновесия аналогичен гипсометрической формуле Лапласа для газов в атмосфере:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgHN_A}{RT} \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho}, \quad (2.13)$$

где n_0 – число частиц в единице объема на исходном уровне h_1 ; n – число частиц на высоте $H = h_2 - h_1$.

Уравнение (2.13) позволяет вычислить высоту, на которой концентрация молекул или коллоидно-дисперсных частиц в гравитационном поле уменьшается вдвое (характеристическую высоту), на которой $n_0/n = 2$. Для частиц сферической формы

$$H_{1/2} = \frac{3RT \ln 2}{4\pi r^3 N_A (\rho - \rho_0) g}. \quad (2.14)$$

Как видно из уравнения, эта высота обратно пропорциональна кубу радиуса частиц r .

Седиментационный анализ в гравитационном поле земли не применим к коллоидно-дисперсным системам, так как частицы их слишком малы и практически не оседают. Однако если поместить коллоидную систему в центробежное поле ультрацентрифуги с ускорением 10^3 - 10^6g , то можно проводить дисперсионный анализ коллоидных систем с радиусом частиц менее $0,5 \cdot 10^{-5}$ см, определяя их радиус по уравнению Тальбо – Сведберга

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln h_2 / h_1}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}}, \quad (2.15)$$

где h_2 – уровень частиц по истечении времени τ ; ω – угловая скорость вращения ротора центрифуги, $\omega = 2\pi n$; n – число оборотов в секунду.

Молекулярная масса полимеров может быть вычислена по уравнению Сведберга:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - \nu\rho_0)\omega^2(h_2^2 - h_1^2)}, \quad (2.16)$$

где c_1 и c_2 – концентрация полимера на расстоянии h_1 и h_2 от оси ротора центрифуги; ν – удельный объем растворенного полимера, $\text{м}^3/\text{кг}$; ρ_0 – плотность растворителя, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Примеры решения типовых задач

Пример 2.1.* Вычислить массу одного моля частиц каолина в водной суспензии (грамм-счетную массу), если эти частицы имеют форму куба с длиной ребра $l = 5 \cdot 10^{-5}$ см, а плотность каолина $\rho = 2,2$ г/см³.

Решение. Объем каждой частички каолина $V = l^3 = (5 \cdot 10^{-5})^3 = 1,25 \cdot 10^{-13}$ см³, а ее масса $m = \rho V = 2,2 \cdot 1,25 \cdot 10^{-13} = 2,75 \cdot 10^{-13}$ г.

* Переводные коэффициенты единиц разных систем приведены в приложении.

Масса одного моля частиц золя $M_n = mN_A = 2,75 \cdot 10^{-13} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,656 \cdot 10^{11}$ г/моль.

Пример 2.2. Концентрация золя серебра равна 0,5 % по массе, плотность чистого серебра $10,5$ г/см³, а плотность золя можно принять равной единице. Считая, что коллоидные частички золя имеют форму правильных кубиков с длиной ребра $1 \cdot 10^{-6}$ см, вычислить массу их одного моля и молярную концентрацию золя. Вычислить также осмотическое давление золя при 25 °С.

Решение. Объем каждой частички серебра $V = l^3 = (1 \cdot 10^{-6})^3 = 1 \cdot 10^{-18}$ см³, а ее масса $m = \rho V = 10,5 \cdot 1 \cdot 10^{-18} = 1,05 \cdot 10^{-17}$ г. Масса одного моля частиц золя $M_n = mN_A = 1,05 \cdot 10^{-17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,321 \cdot 10^6$ г/моль. Поскольку в 1 л золя массой 1000 г содержится серебра $0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1000 = 5$ г, молярная концентрация золя

$$c_m = \frac{m}{(M_n V)} = \frac{5}{6,321 \cdot 10^6 \cdot 1} = 7,91 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Осмотическое давление золя $\pi = CRT = 7,91 \cdot 10^{-7} \cdot 8,314 \cdot 298 = 1,96$ Па.

Пример 2.3. Вычислить коэффициент диффузии сферических коллоидных частиц, диаметр которых равен $2 \cdot 10^{-6}$ см, если температура равна 20 °С, а вязкость золя не отличается от вязкости воды, равной $0,01$ П.

Решение. В соответствии с уравнением (2.5) коэффициент диффузии для сферических коллоидных частиц

$$D = \frac{8,314 \cdot 10^7 \cdot 293}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6 \cdot \pi \cdot 0,01 \cdot 1 \cdot 10^{-6}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с.}$$

Пример 2.4. Среднеквадратичное смещение частицы яичного альбумина за 30 с равно $6 \cdot 10^{-3}$ см при 20 °С. Вычислить коэффициент диффузии.

Решение. Из уравнения (2.7) коэффициент диффузии $D = \Delta \bar{x}^2 / 2\tau = (6 \cdot 10^{-3})^2 : (2 \cdot 30) = 6 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Пример 2.5. Вычислить скорость оседания в гравитационном поле эмульсии ртути в воде, если диаметр капель ртути равен 10^{-4} см, плотность ртути $13,6$ г/см³, вязкость эмульсии принять равной вязкости воды ($0,01$ П).

Решение. По уравнению (2.10)

$$u = 218 \frac{r^2(\rho - \rho_0)}{\eta} = \frac{218 \cdot (5 \cdot 10^{-5})^2 (13,6 - 1)}{0,01} = 6,87 \cdot 10^{-4} \text{ см/с.}$$

Пример 2.6. Найти время оседания на 1 см суспензии серы, плотность которой равна 2 г/см^3 , если частицы имеют форму шариков, радиус которых равен 10^{-3} см , а вязкость суспензии равна вязкости воды.

Решение. Из уравнения (2.10) скорость седиментации частиц в гравитационном поле $u = h/\tau = 218r^2(\rho - \rho_0)/\eta$. Откуда время оседания частиц

$$\tau = \frac{h}{u} = \frac{h\eta}{218r^2(\rho - \rho_0)} = \frac{1 \cdot 0,01}{218(10^{-3})^2(2 - 1)} = 45,9 \text{ с.}$$

Пример 2.7. 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 $\omega^2 h = 200g$.

Решение. Скорость оседания частиц в гравитационном поле вычисляется по уравнению (2.10):

$$u_{\Gamma} = \frac{2 \cdot 10^{-14} \cdot 9,81 \cdot 10^3}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-8} \text{ м/с,}$$

в центробежном поле – по уравнению

$$u_{\omega} = \frac{2\omega^2 h r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 9,81 \cdot 10^{-14}}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-6} \text{ м/с,}$$

откуда $u_{\omega}/u_{\Gamma} = 100$.

Задачи

2.1. При 273 К средний сдвиг частиц дыма хлорида аммония в воздухе за 5 с равен $10,8 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воздуха $1,7 \cdot 10^{-4}$ П.

Определить размер частиц.

2.2. При 20 °С средний сдвиг коллоидных частиц гидроксида железа (III) в воде за 4 с равен $13,1 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воды 0,01 П.

Определить размер частиц.

2.3. При 15 °С средний сдвиг частиц эмульсии соснового масла в воде за 1 с равен $0,26 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воды 0,012 П.

Определить размер частиц.

2.4. При 25 °С средний сдвиг частиц пыли в воздухе металлургического завода за 5 с равен $5,2 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воздуха $1,7 \cdot 10^{-4}$ П.

Определить размер частиц.

2.5. При 25 °С средний сдвиг частиц слива сгустителя за 10 с равен $4,8 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость раствора $8,9 \cdot 10^{-3}$ П.

Определить крупность слива.

2.6. Для частиц гуммигута радиусом $1 \cdot 10^{-6}$ см при температуре 25 °С средний сдвиг в воде за 4 с равен $13,1 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воды 0,01 П.

Вычислить число Авогадро.

2.7. Для частиц золя золота радиусом $2,9 \cdot 10^{-6}$ см при температуре 20 °С за 3 с средний сдвиг в воде составил $6,6 \cdot 10^{-6}$ см. Вязкость воды равна 0,01 П.

Вычислить число Авогадро.

2.8. За 16 с средний сдвиг частиц гидроксида железа (III) радиусом $1 \cdot 10^{-6}$ см в воде (вязкость 0,01 П) при 293 К составил $26,2 \cdot 10^{-4}$ см.

Вычислить число Авогадро.

2.9. Средний сдвиг частиц дисперсной фазы в воздухе примерно в 8 раз больше, чем в воде.

Вычислить вязкость воздуха, принимая вязкость воды равной 0,01 П.

2.10. При температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 60 с средний сдвиг частиц золя золота в воде составил $10,6 \cdot 10^{-4}\text{ см}$. Вязкость среды $0,01\text{ П}$.

Вычислить диаметр частиц.

2.11. При концентрации дисперсной фазы 5 г/л и температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление золя As_2S_3 составляет $0,025\text{ мм рт.ст.}$ Плотность As_2S_3 равна $2,8\text{ г/см}^3$.

Вычислить средний радиус частиц золя.

2.12. При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и концентрации дисперсной фазы золя золота в воде 2 г/л диаметр сферических дисперсных частиц равен $60 \cdot 10^{-8}\text{ см}$, а плотность золота $19,3\text{ г/см}^3$.

Вычислить осмотическое давление.

2.13. При $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и концентрации частиц золота в воде $0,5\text{ г/л}$ осмотическое давление золя составляет $0,2\text{ мм рт.ст.}$ Плотность золота $19,3\text{ г/см}^3$.

Каков средний диаметр золя частиц золота в золе?

2.14. Осмотическое давление золя золота в воде при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и среднем диаметре частиц $3 \cdot 10^{-7}\text{ см}$ равно $0,11\text{ мм рт.ст.}$ Плотность золота $19,3\text{ г/см}^3$.

Вычислить концентрацию дисперсной фазы золя в граммах на литр.

2.15. Водный раствор белка концентрацией 10 г/л при стандартной температуре имеет осмотическое давление $18,57\text{ мм рт.ст.}$

Вычислить молекулярную массу белка.

2.16. Время оседания частиц в воде на 1 см равно 16 ч . Частицы имеют сферическую форму, а плотность их вещества равна 10 г/см^3 .

Вычислить радиус частиц.

2.17. Радиусы капель водяного тумана равны: 1) $r_1 = 0,01\text{ см}$, 2) $r_2 = 1 \cdot 10^{-4}\text{ см}$. Вязкость воздуха принять равной $1,8 \cdot 10^{-4}\text{ П}$.

Вычислить, с какой скоростью будут оседать капли.

2.18. Радиус сферических частиц $r = 1 \cdot 10^{-8}\text{ м}$; плотность частиц $\rho = 1,2 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$; плотностью воздуха можно пренебречь, $T = 293\text{ К}$.

Используя гипсометрическое уравнение седиментационно-диффузионного равновесия, вычислить высоту над поверхностью

Земли, на которой число частиц аэрозоля угольного дыма будет уменьшаться в 2 раза.

2.19. Средний радиус частиц дыма $r = 1 \cdot 10^{-8}$ м, плотность частиц $\rho = 1,2 \cdot 10^3$ кг/м³, $T = 290$ К, плотностью воздуха можно пренебречь.

Вычислить концентрацию частиц дыма на высоте 1 м, если на исходном уровне их концентрация была $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

2.20. Во сколько раз различаются значения среднего сдвига для частиц с радиусами $r_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ м и $r_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ м?

2.21. Во сколько раз различаются значения коэффициента диффузии для частиц с радиусами $r_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ м и $r_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ м?

2.22. Радиус частиц Al_2O_3 $r = 5 \cdot 10^{-7}$ м; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсной фазы $\rho = 3,9 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; центробежное ускорение $\omega^2 h = 300g$.

Рассчитать и сравнить скорости оседания частиц Al_2O_3 в воде в гравитационном и центробежном полях.

2.23. Сферические частицы радиусом 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} см оседают в воде на 1 см под действием гравитации. Вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, плотность вещества частиц $\rho = 10 \cdot 10^3$ кг/м³.

Вычислить теоретическое время оседания частиц.

2.24. Сферические частицы радиусом 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} см оседают в воде на 1 см под действием гравитации. Вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, плотность вещества частиц $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³.

Вычислить теоретическое время оседания частиц.

2.25. Концентрация водного раствора миоглобина 10 г/л при температуре 37 °С. Молекулярная масса миоглобина равна 17200 а.е.м.

Вычислить осмотическое давление водного раствора миоглобина.

Ответы к задачам

2.1. $r = 1,087 \cdot 10^{-4}$ см. **2.2.** $r = 1 \cdot 10^{-6}$ см. **2.3.** $r = 5,25 \cdot 10^{-4}$ см.

2.4. $r = 4,28 \cdot 10^{-4}$ см. **2.5.** $r = 2,1 \cdot 10^{-5}$ см. **2.6.** $N_A = 6,0 \cdot 10^{23}$.

- 2.7.** $N_A = 6,14 \cdot 10^{23}$. **2.8.** $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$. **2.9.** $\eta = 1,56 \cdot 10^{-4}$ П.
2.10. $r = 4,68 \cdot 10^{-5}$ см. **2.11.** $r = 8,1 \cdot 10^{-7}$ см. **2.12.** $\pi = 3,72$ Па.
2.13. $r = 1,96 \cdot 10^{-5}$ см. **2.14.** $C = 0,98$ г/л. **2.15.** $M = 10000$ а.е.м.
2.16. $r = 9,336 \cdot 10^{-6}$ см. **2.17.** $u_1 = 121$ см/с, $u_2 = 1,21 \cdot 10^{-2}$ см/с.
2.18. $H = 5,59$ см. **2.19.** $N = 6,75 \cdot 10^{-9}$ кг/м³. **2.20.** $\Delta\bar{x}_2 / \Delta\bar{x}_1 = 10$.
2.21. $D_2/D_1 = 100$.
2.22. $u_{гр} = 1,58 \cdot 10^{-6}$ м/с; $u_{ц} = 4,74 \cdot 10^{-4}$ м/с; $u_{ц}/u_{гр} = 300$.
2.23. $\tau_1 = 5,9$ с; $\tau_2 = 16$ ч; $\tau_3 = 19$ лет.
2.24. $\tau_1 = 31$ с; $\tau_2 = 86,2$ ч; $\tau_3 = 100$ лет. **2.25.** $\pi = 1,48 \cdot 10^3$ Па.

2.2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В дисперсных системах наблюдаются явления рассеяния света и поглощения света, от которых зависит мутность и окраска коллоидных растворов. Эти явления также лежат в основе ряда методов определения размеров, концентрации и формы коллоидных частиц.

Размеры коллоидных частиц меньше длины волны падающего света, поэтому световые лучи не могут от них отражаться и эти частицы не видны даже в самые сильные оптические микроскопы. Светорассеяние в коллоидных системах вызвано дифракцией – явлением, заключающимся в том, что световые лучи огибают коллоидные частицы и изменяют свое направление, рассеиваясь во все стороны.

Интенсивность света, рассеянного в результате дифракции при прохождении через коллоидный раствор, зависит от количества и размеров частиц, а также от длины волны падающего света.

Эта зависимость выражается уравнением Рэлея, которое для частиц сферической формы, не поглощающих свет, имеет вид

$$I_p = I_0 K \frac{N V^2}{\lambda^4}, \quad (2.17)$$

где I_p – интенсивность рассеянного света; I_0 – интенсивность падающего света; N – число частиц в единице объема; v – объем одной частицы; λ – длина волны падающего света; K – величина, постоянная для данной коллоидной системы, она зависит от показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Уравнение (2.17) используется для определения концентрации частиц и их размера.

Объем сферической частицы $V = 4/3\pi r^3$. Число частиц в единице объема можно определить, зная массовую концентрацию дисперсной фазы C и ее плотность ρ : $N = C/(V\rho)$. Подставляя эти значения в уравнение Рэлея и объединяя все постоянные величины, включая плотность, получим

$$I_p = I_0 K \frac{Cr^3}{\lambda^4},$$

откуда отношение интенсивностей рассеянного и падающего света, называемое мутностью,

$$\mu = \frac{I_p}{I_0} = K \frac{Cr^3}{\lambda^4}.$$

Таким образом, располагая серией стандартов с известным и постоянным размером частиц или постоянной их концентрацией, для данной дисперсной системы при постоянной длине волны света можно определить те же величины. Мутность испытываемого и стандартного растворов оценивают в нефелометре по высоте столбов жидкостей h , обеспечивающих равную освещенность полей в окуляре. В этом случае при постоянном размере частиц можно оценить массовую концентрацию частиц золя:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{h_2}{h_1} = \frac{C_1}{C_2}, \quad (2.18)$$

а при постоянной концентрации частиц дисперсной фазы – их размер:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{h_2}{h_1} = \frac{r_1^3}{r_2^3}. \quad (2.19)$$

Явление рассеяния света используется также для определения размера частиц с помощью ультрамикроскопа. Для этого подсчитывают среднее число частиц N в объеме v поля зрения микроскопа и, зная массовую концентрацию золя C , а также плотность дисперсной фазы ρ , вычисляют средний радиус частиц:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3Cv}{4\pi N\rho}}. \quad (2.20)$$

Поглощение света зависит от индивидуальных физических и химических свойств веществ и является избирательным, т.е. каждое вещество поглощает свет определенных длин волн. С этим связана окраска тел.

В растворах с прозрачным бесцветным растворителем свет поглощается только растворенным веществом. Для них справедливо уравнение Бугера – Ламберта – Бера

$$I = I_0 e^{-ECd}, \quad (2.21)$$

в котором I – интенсивность прошедшего через раствор света; I_0 – интенсивность падающего света; E – коэффициент светопоглощения; C – концентрация дисперсной фазы; d – толщина поглощающего слоя.

Из уравнения (2.21) оптическая плотность

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = ECd,$$

что позволяет оценить концентрацию дисперсной фазы, сравнивая оптические плотности испытываемого и стандартного раствора с известной концентрацией частиц. При равной толщине слоя справедливо отношение $D/D_{ст} = C/C_{ст}$, откуда

$$C = C_{ст} \frac{D}{D_{ст}}. \quad (2.22)$$

Примеры решения типовых задач

Пример 2.8. В дисперсной системе со средним радиусом частиц $1 \cdot 10^{-7}$ см высота столба в нефелометре составляет 5,8 см, тогда как в исследуемом золе того же состава и равной концентрации частиц одинаковая освещенность поля в нефелометре достигается при высоте столба равной 3,4 см.

Определить средний радиус частиц в этом золе.

Решение. Используя уравнение (2.19) $h_{\text{ст}}/h = r^3/r_{\text{ст}}^3$, вычисляем средний радиус частиц золя:

$$r = r_{\text{ст}} \sqrt[3]{\frac{h_{\text{ст}}}{h}} = 1 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt[3]{\frac{5,8}{2,4}} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

Пример 2.9. При исследовании с помощью ультрамикроскопа золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в поле микроскопа объемом $1,2 \cdot 10^{-12}$ см³ среднее число частиц оказалось равным 5. Массовая концентрация золя равна 0,1 мг/л, а плотность дисперсной фазы 5,2 г/см³.

Определить средний диаметр частиц.

Решение. Из уравнения (2.20) средний радиус частиц

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot 10^{-12}}{4\pi \cdot 5 \cdot 5,2}} = 1,0329 \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

Средний диаметр $d = 2,0657 \cdot 10^{-7}$ см.

Пример 2.10. Оптическая плотность стандартной суспензии с концентрацией частиц 20 г/м³ равна 0,34, а испытываемого коллоидного раствора 0,28.

Определить концентрацию частиц этого раствора.

Решение. Из уравнения (2.22)

$$C = 20 \cdot \frac{0,28}{0,34} = 16,47 \text{ г/м}^3.$$

Задачи

2.26. Размер коллоидных частиц сульфата бария в водной среде анализируемого и стандартного растворов одинаков. В нефелометре при равной мутности высота слоя сульфата бария в анализируемом растворе равна 2,7 см, а в стандартном – 0,8 см. Стандартная суспензия содержит $6,5 \cdot 10^{-4}$ г/л BaSO_4 .

Определить концентрацию сульфата бария в анализируемом растворе.

2.27. При одинаковой концентрации коллоидных частиц гидроксида железа (III) равная освещенность поля в окуляре нефелометра достигается при высоте столба анализируемого и стандартного раствора соответственно 2,5 и 1,5 см. Средний радиус частиц в стандартном растворе равен 10^{-7} см.

Вычислить средний радиус частиц в анализируемом растворе.

2.28. При исследовании с помощью ультрамикроскопа слива сгустителя красных шламов, дисперсная фаза которых в основном представлена оксидом железа (III), среднее число частиц в объеме $1,2 \cdot 10^{-12}$ см³ оказалось равным 5. Плотность дисперсной фазы равна $5,2$ г/см³, а массовая концентрация 0,1 мг/л.

Определить средний диаметр частиц.

2.29. При исследовании с помощью ультрамикроскопа слива сгустителя пульпы гидроксида алюминия среднее число частиц в поле объемом $1,5 \cdot 10^{-12}$ см³ оказалось равным 6, их плотность $2,4$ г/см³, а массовая концентрация 25 мг/л.

Определить средний диаметр частиц.

2.30. При исследовании эмульсии соснового масла в воде методом поточной ультрамикроскопии в объеме $1,33 \cdot 10^{-5}$ см³ среднее число частиц равно 50, их плотность $\rho = 0,9$ г/см³, а массовая концентрация $C = 2,5 \cdot 10^{-2}$ мг/л.

Определить средний диаметр этих частиц.

2.31. Оптическая плотность золя метиленового синего, применяемого для определения удельной поверхности, равна 0,48, а стандарт, содержащий 60 г/м³, имеет оптическую плотность 0,55.

Определить концентрацию золя метиленового синего.

2.32. Оптическая плотность суспензии сульфата бария равна 0,68, стандартная суспензия концентрацией 0,002 % по массе имеет оптическую плотность 0,58.

Определить концентрацию суспензии сульфата бария.

2.33. Оптическая плотность суспензии сульфата свинца равна 0,32, оптическая плотность стандартной суспензии с концентрацией 1,5 мг/л равна 0,54.

Определить концентрацию суспензии сульфата свинца.

2.34. Оптическая плотность SiO_2 в водной суспензии равна 0,22, стандартная суспензия концентрацией $1,5 \cdot 10^{-2}$ % по массе имеет оптическую плотность 0,48.

Определить концентрацию SiO_2 в водной суспензии.

2.35. Оптическая плотность гидроксида алюминия в сливе сгустителя 0,28, стандартная суспензия концентрацией 20 г/м^3 имеет оптическую плотность 0,34.

Определить концентрацию гидроксида алюминия в сливе сгустителя.

Ответы к задачам

2.26. $C = 0,192 \text{ мг/л}$. **2.27.** $r = 8,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

2.28. $d = 20,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. **2.29.** $d = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

2.30. $d = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. **2.31.** $C = 52,4 \text{ мг/л}$. **2.32.** $C = 23,4 \text{ мг/л}$.

2.33. $C = 0,89 \text{ мг/л}$. **2.34.** $C = 68 \text{ мг/л}$. **2.35.** $C = 16,4 \text{ г/м}^3$.

2.3. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электрокинетическими называются процессы, связанные с взаимным относительным перемещением фаз в дисперсных системах. Электрокинетические свойства коллоидно-дисперсных систем определяются наличием двойного электрического слоя на границе раздела фаз, возникающего в результате как избирательной адсорбции ионов, так и диссоциации молекул, находящихся на поверхности

фазы. В соответствии с правилом избирательной адсорбции Пескова – Панета – Фаянса, преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав адсорбента или образующие с его ионами малорастворимые соединения.

Различают следующие электрокинетические явления:

Электрофорез – перемещение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля к одному из электродов.

Электроосмос – перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (капиллярно-пористых материалов, диафрагм) под действием внешнего электрического поля в сторону одного из электродов.

Возникновение потенциала протекания – разность потенциалов при протекании дисперсионной среды через поры твердого тела под влиянием приложенного давления.

Потенциал оседания – разность потенциалов при седиментации частиц дисперсной фазы в гравитационном поле.

Скорость этих процессов определяется электрокинетическим потенциалом, или дзета-потенциалом (ζ -потенциал). Этот потенциал возникает на границе скольжения двух слоев дисперсионной среды: адсорбционного и диффузного (рис.2.2).

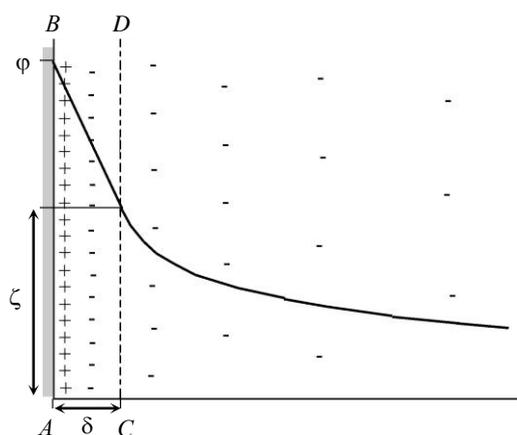


Рис.2.2. Строение двойного электрического слоя частицы

На границе раздела фаз (линия AB) располагаются адсорбированные частицей потенциалопределяющие ионы. На [рис.2.2](#) они заряжены положительно. На расстоянии, равном среднему ионному радиусу, расположен первый слой противоионов, в данном случае они имеют отрицательный заряд. Эти ионы входят в состав адсорбционного слоя частицы толщиной δ , который связан с частицей и перемещается вместе с ней. Линия CD является границей скольжения, отделяющей адсорбционный слой частицы от диффузного, в котором в растворе диффузно распределен остаток общего заряда φ , падающего асимптотически до нуля по мере удаления в глубину раствора. Толщина диффузного слоя раствора зависит от концентрации в нем электролитов и может меняться в широких пределах. Как следует из [рис.2.2](#), дзета-потенциал, обнаруживаемый на границе движения слоев в электрическом поле, меньше общего термодинамического потенциала φ и также зависит от толщины диффузного слоя.

Для определения дзета-потенциала измеряют скорость взаимного перемещения фаз при протекании электрокинетических явлений, таких как электрофорез или электроосмос.

Линейная скорость взаимного перемещения фаз в СИ вычисляется по формуле

$$v = \frac{D\varepsilon_0\zeta}{\eta} \frac{E}{b}, \quad (2.23)$$

где D – диэлектрическая проницаемость; ε_0 – электрическая константа, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; η – вязкость среды; E/b – напряженность электрического поля, или градиент потенциала, включает разность потенциалов электродов E и расстояние между ними b .

Если скорость измерена в сантиметрах в секунду, вязкость – в пуазах и напряженность поля – в вольтах на сантиметр, то расчетное уравнение имеет вид

$$v = \frac{D\zeta}{k\eta\pi} \frac{E}{b}, \quad (2.24)$$

где k – коэффициент, зависящий от формы частицы или капилляра, по которому движется жидкость (для сферических частиц и капилляров цилиндрической формы $k = 4$).

Отсюда электрокинетический потенциал в вольтах

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\upsilon b}{DE} 9 \cdot 10^4. \quad (2.25)$$

При исследовании электроосмоса вместо напряженности электрического поля удобнее измерять силу тока I и удельную электропроводность жидкости l_0 и объемную скорость u . В этом случае уравнение принимает вид

$$\zeta = \frac{4\pi\eta ul_0}{DI} 9 \cdot 10^4. \quad (2.26)$$

В СИ $\zeta = u\eta l_0 / ID\epsilon_0$. Для определения дзета-потенциала можно воспользоваться также измерением потенциала протекания E_T . Последний зависит от давления, под действием которого жидкость продавливается через пористую мембрану, находящуюся между двумя одинаковыми электродами, и не зависит от толщины слоя и количества протекающей жидкости. По уравнению Гельмгольца – Смолуховского для капилляров цилиндрической формы $E_T = \zeta pD / 4\pi\eta l_0$, откуда электрокинетический потенциал

$$\zeta = \frac{4\pi\eta l_0 E_T}{Dp} 6,75 \cdot 10^8, \quad (2.27)$$

где p – давление, под которым проталкивается жидкость, мм рт.ст.

В СИ это уравнение имеет вид

$$\zeta = \frac{\eta l_0 E_T}{D\epsilon_0 p}. \quad (2.27a)$$

Измерения электроосмоса и потенциала протекания позволяют правильно определить дзета-потенциал только при сравнительно крупных порах (радиусом более 10^{-5} см). При более мелких порах необходимо учитывать поверхностную проводимость.

Электрические свойства коллоидно-дисперсных систем позволили определить многие их свойства, такие, например, как агрегативную устойчивость и строение частиц дисперсной фазы.

Примеры решения типовых задач

Пример 2.11. Определить размер и знак дзета-потенциала суспензии кварца в воде ($D = 81$, вязкость $0,01$ П), если смещение границы при электрофорезе в сторону анода за 20 мин составило 5 см. Градиент электрического поля равен 10 В/см.

Решение. При заданных условиях линейная скорость электрофореза

$$v = \frac{5}{20 \cdot 60} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ см/с.}$$

Значение электрокинетического потенциала может быть вычислено по уравнению (2.25)

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot 0,01 \cdot 4,17 \cdot 10^{-3} \cdot 9 \cdot 10^4}{81 \cdot 10} = 0,05816 \text{ В или } 58,16 \text{ мВ.}$$

Знак заряда отрицательный, поскольку частицы перемещаются к положительному электроду.

Пример 2.12. Вычислить значение электрокинетического потенциала суспензии кварца в водном растворе хлорида натрия ($\eta = 0,01$ П, $D = 81$, $l_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), если при давлении 100 мм рт.ст. потенциал протекания $0,17$ В.

Решение. Задача решается подстановкой данных в уравнение (2.27):

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17}{81 \cdot 100} \cdot 6,75 \cdot 10^8 = 0,0356 \text{ В} = 35,6 \text{ мВ.}$$

Задачи

2.36. Дана суспензия глины в воде ($D = 81$, вязкость $0,01$ П). При градиенте электрического поля 10 В/см и температуре 15 °С жидкость в капилляре за 50 с переместилась на $0,83$ мм.

Вычислить электрокинетический потенциал суспензии.

2.37. Дана суспензия сульфида мышьяка (III) в воде ($D = 81$, вязкость $0,01$ П). При разности потенциалов между электродами 240 В частицы дисперсной фазы за 10 мин переместились на $14,4$ мм. Расстояние между электродами равно 30 см.

Вычислить электрокинетический потенциал суспензии.

2.38. Суспензия глины в воде ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П) помещена между электродами, находящимися на расстоянии $34,6$ см. Разность потенциалов равна $5,9$ В. За 60 мин жидкость в капилляре прибора для измерения электроосмоса переместилась на $2,5$ мм.

Вычислить электрокинетический потенциал.

2.39. Скорость электрофореза суспензии гидроксида железа (III) в воде ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П) при градиенте потенциала $3,19$ В/см составляет $14,7 \cdot 10^{-4}$ см/с.

Вычислить дзета-потенциал.

2.40. Граница раздела фаза – среда суспензии лимонита в воде ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П) за 10 мин переместилась на 12 мм при градиенте поля 500 В/м.

Вычислить электрокинетический потенциал.

2.41. Граница раздела фаза – среда в гидрозоль $Al(OH)_3$ ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П) за 15 мин переместилась на 20 мм при расстоянии между электродами 22 см и разности потенциалов 200 В.

Вычислить электрокинетический потенциал.

2.42. Скорость электрофореза суспензии гидрогетита в воде ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П) составляет $2 \cdot 10^{-4}$ см/с при градиенте поля $0,57$ В/см.

Вычислить электрокинетический потенциал.

2.43. Дана суспензия кварца в воде ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П). Смещение границы при электрофорезе в сторону анода за 30 мин составило 5 см. Градиент напряженности поля 10 В/см.

Определить значение и знак дзета-потенциала суспензии.

2.44. Проводится электрофорез дисперсных частиц платины в воде ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П). Дзета-потенциал равен $0,06$ В, разность потенциалов между электродами 240 В, а расстояние 20 см.

Вычислить скорость электрофореза дисперсных частиц.

2.45. Во сколько раз скорость электрофореза дисперсных частиц цинка в воде ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П) превышает скорость в ук-

сусно-этиловом эфире ($D = 6$, $\eta = 0,0044$ П) при равной напряженности электрического поля и одинаковом дзета-потенциале?

2.46. Во сколько раз скорость электрофореза дисперсных частиц свинца в воде ($D = 81$, $\eta = 0,01$ П) превышает скорость в метаноле ($D = 34$, $\eta = 0,0061$ П) при равной напряженности электрического поля и одинаковом дзета-потенциале?

2.47. Дана суспензия свинца в метаноле ($D = 34$, $\eta = 6,1 \times 10^{-3}$ П). При расстоянии между электродами 10 см и разности потенциалов 30 В за 10 мин уровень жидкости переместился на 1,1 мм.

Вычислить электрокинетический потенциал суспензии.

2.48. Определить значение электрокинетического потенциала, возникающего на границе керамической пластины и водного раствора хлорида калия ($l_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, $\eta = 0,01$ П, $D = 81$), если при давлении 100 мм рт.ст. потенциал протекания равен 2 мВ.

2.49. Вычислить значение электрокинетического потенциала в дисперсной системе барит – этанол ($l_0 = 1,1 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, $\eta = 1,2 \cdot 10^{-2}$ П, $D = 25$), если при давлении 50 мм рт.ст. потенциал протекания равен 20 мВ.

2.50. Во сколько раз электрокинетический потенциал суспензии кальцита в воде ($\eta = 0,01$ П, $D = 81$, $l_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) отличается от потенциала той же суспензии в этиловом спирте ($l_0 = 1,1 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, $\eta = 1,2 \cdot 10^{-2}$ П, $D = 25$)?

2.51. Дана суспензия кварца в водном растворе хлорида натрия ($\eta = 0,01$ П, $D = 81$, $l_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$). При давлении 40 мм рт.ст. потенциал протекания 0,17 В.

Вычислить электрокинетический потенциал суспензии.

2.52. Электрокинетический потенциал на границе кварц – раствор NaCl в воде равен 80 мВ, $\eta = 0,01$ П, $l_0 = 2,1 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, $D = 81$, давление 100 мм рт.ст.

Вычислить потенциал протекания.

2.53. Каково должно быть значение давления, чтобы потенциал протекания для суспензии кварца в водном растворе хлорида калия ($l_0 = 8,0 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, $D = 81$, $\eta = 0,01$ П), составлял 50 мВ? Электрокинетический потенциал равен 60 мВ.

2.54. Вычислить скорость движения дисперсных частиц золота в воде ($\eta = 0,01$ П, $D = 81$), если электрокинетический потенциал равен 32 мВ и градиент электрического поля 1 В/см.

2.55. Вычислить подвижность дисперсных частиц свинца в воде ($\eta = 0,01$ П, $D = 81$), если электрокинетический потенциал равен 18 мВ и градиент электрического поля 1 В/см.

2.56. Во сколько раз скорость движения в электрическом поле частиц железа в воде ($\eta = 0,01$ П, $D = 81$) больше, чем в метиловом спирте ($D = 34$, $\eta = 6,1 \cdot 10^{-3}$ П), при одинаковых значениях градиента электрического поля и электрокинетического потенциала?

2.57. Сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3}$ А, вязкость $\eta = 0,01$ П, удельная электропроводность $l_0 = 9,0 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹см⁻¹, диэлектрическая постоянная $D = 81$.

Какова скорость движения жидкости через пористую керамическую мембрану?

2.58. Электрокинетический потенциал кварца в дистиллированной воде ($l_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹см⁻¹) равен 44 мВ.

Определить величину потенциала в растворе NaCl концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($l_0 = 7,9 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹см⁻¹), считая, что диэлектрическая постоянная и вязкость среды не изменяются и сила тока постоянна.

2.59. Для суспензии апатита в воде ($\eta = 1 \cdot 10^{-2}$ П, $D = 81$, $l_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹см⁻¹) объемная скорость электроосмоса при силе тока 56 мА равна $4 \cdot 10^{-6}$ м³/с.

Вычислить электрокинетический потенциал.

2.60. Водный раствор с удельной электропроводностью $6,2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹см⁻¹ движется через слой кека, состоящего из гидроксида железа (III), если дзета-потенциал равен 34 мВ, а сила тока 80 мА ($\eta = 0,01$ П, $D = 81$).

Вычислить скорость электроосмоса в сантиметрах в секунду.

Ответы к задачам

2.36. $\zeta = 23$ мВ. **2.37.** $\zeta = 41,8$ мВ. **2.38.** $\zeta = 56,8$ мВ.

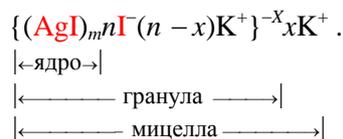
2.39. $\zeta = 64,3$ мВ. **2.40.** $\zeta = 55,9$ мВ. **2.41.** $\zeta = 34,0$ мВ.

- 2.42. $\zeta = 48,9$ мВ. 2.43. $\zeta = -38,7$ мВ. 2.44. $v = 5,16 \cdot 10^{-3}$ см/с.
 2.45. $v_1/v_2 = 5,9$. 2.46. $v_1/v_2 = 1,45$. 2.47. $\zeta = 12,4$ мВ.
 2.48. $\zeta = 27,1$ мВ. 2.49. $\zeta = 17,9$ мВ. 2.50. $\zeta_1/\zeta_2 = 30,4$.
 2.51. $\zeta = 89,0$ мВ. 2.52. $E_T = 364$ мВ. 2.53. $P = 69,8$ мм рт.ст.
 2.54. $v = 2,3 \cdot 10^{-4}$ см/с. 2.55. $v = 12,9 \cdot 10^{-3}$ см/с.
 2.56. $v_1/v_2 = 1,45$. 2.57. $v = 36,2 \cdot 10^{-3}$ см/с. 2.58 $\zeta = 174,8$ мВ.
 2.59 $\zeta = 59,8$ мВ. 2.60. $v = 3,14 \cdot 10^{-2}$ см/с.

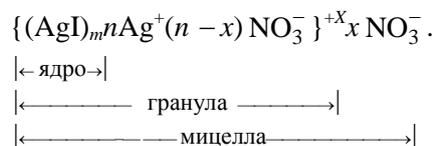
2.4. СТРОЕНИЕ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ

В состав коллоидной частицы (мицеллы) входит ядро, состоящее из агрегата атомов, молекул или ионов (от ста до миллионов). Поверхность ядра приобретает определенный заряд благодаря либо поверхностной диссоциации молекул ядра, либо избирательной адсорбции ионов определенного знака, называемых потенциалобразующими ионами. К этим ионам электростатически притягивается эквивалентное количество ионов противоположного знака, называемых противоионами. Часть противоионов прочно связана с ядром в составе его адсорбционного слоя, образуя гранулу; остальные входят в диффузный слой за границей скольжения. Гранула имеет заряд, который совпадает по знаку с зарядом потенциалобразующих ионов. Суммарный заряд мицеллы равен нулю.

Строение коллоидных частиц принято выражать с помощью мицеллярных формул. Рассмотрим мицеллярную формулу золя AgI , полученного по реакции



При изменении состава среды состав мицеллы может изменяться как количественно, так и качественно. Так, если бы в приведенном выше примере средой был раствор нитрата серебра (при избытке AgNO_3), мицелла имела бы следующую формулу:



Электрокинетический потенциал возникает на границе гранулы, поэтому знак его равен знаку потенциалоопределяющих ионов. Если $x = 0$, т.е. все противоионы входят в адсорбционный слой гранулы, электрокинетический потенциал равен нулю. Такое состояние называется изоэлектрическим.

Различают кинетическую и агрегативную устойчивость дисперсных систем.

Как было отмечено ранее, под *кинетической* (или *седиментационной*) устойчивостью понимают способность частиц дисперсной фазы в результате диффузии и броуновского движения находиться во взвешенном состоянии. С уменьшением размера частиц такая устойчивость возрастает, поэтому коллоидно-дисперсные системы являются кинетически устойчивыми.

Под *агрегативной* устойчивостью понимают способность частиц дисперсной фазы противодействовать укрупнению путем слипания. Самопроизвольный процесс объединения мелких дисперсных частиц в более крупные агрегаты или хлопья, приводящий к уменьшению удельной поверхности и поэтому к уменьшению свободной энергии системы, называется *коагуляцией*. В результате коагуляции снижается кинетическая устойчивость системы, приводящая к седиментации хлопьев коагулята и разделению фаз. Таким образом, кинетическая неустойчивость приводит к агрегативной неустойчивости коллоидной системы.

Лиофильные (гидрофильные) коллоидные растворы (например, растворы высокомолекулярных соединений, ВМФ) являются термодинамически и агрегативно устойчивыми в отличие от лиофобных (гидрофобных) систем, у которых с ростом степени дисперсности

повышается свободная энергия и термодинамическая неустойчивость. Следовательно, коагуляция лиофобных дисперсных систем должна протекать самопроизвольно. Этому, однако, препятствуют наличие одноименного заряда гранул и сольватных (гидратных) оболочек.

Чтобы вызвать коагуляцию, необходимо нейтрализовать или уменьшить заряд гранул, т.е. электрокинетический потенциал, и снизить толщину сольватных оболочек. Этого можно достичь, добавляя в коллоидный раствор в качестве коагулянтов электролиты, повышая температуру или смешивая дисперсные системы с разноименным знаком заряда гранул. В последнем случае происходит взаимная коагуляция.

Наименьшая концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию, называется критической или порогом коагуляции. Ее значение в молях на литр вычисляется по формуле

$$ПК = C_{эл} V_{эл} / \Sigma V, \quad (2.28)$$

где $C_{эл}$ – концентрация раствора электролита, применяемого для коагуляции; $V_{эл}$ – наименьший объем раствора электролита; ΣV – суммарный объем коллоидного раствора с электролитом.

Коагулирующим является ион, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов коллоидной частицы. В соответствии с экспериментально установленным правилом Шульца – Гарди коагулирующая способность (КС) иона, т.е. величина, обратная порогу коагуляции, возрастает с увеличением заряда ионов.

Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау выведено уравнение, определяющее зависимость порога коагуляции от заряда Z коагулирующих ионов: $ПК = \text{const} / z^6$. Здесь константа зависит от температуры и свойств дисперсионной среды. Эта зависимость называется также "правилом шестой степени" и изображается следующим образом:

$$ПК_{Z=1} : ПК_{Z=2} : ПК_{Z=3} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6}.$$

Указанная зависимость справедлива только для ионов небольшого размера (ионов неорганических кислот, оснований и со-

лей). Для ионов большего размера, например органических соединений, коагулирующая способность зависит и от их природы.

Процесс коагуляции протекает во времени, причем различают быструю коагуляцию, когда каждое столкновение частиц приводит к их объединению, медленную, при которой не все столкновения частиц являются результативными.

Скорость коагуляции определяется числом частиц, объединяющихся в единицу времени. По теории Смолуховского, быстрой коагуляции соответствует кинетическое уравнение для реакций второго порядка. В этом случае период полукоагуляции, т.е. время, по истечении которого число частиц дисперсной фазы уменьшается в два раза, определяется уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{Kn_0} = \frac{3\eta N_A}{8RTn_0}, \quad (2.29)$$

где n_0 – исходное число частиц дисперсной фазы; K – постоянная, зависящая от вязкости среды η и температуры и не зависящая от размера частиц; N_A – число Авогадро.

Для медленной коагуляции уравнение (2.28) несправедливо.

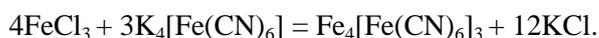
Объединение коллоидных частиц дисперсной фазы под влиянием некоторых высокомолекулярных соединений с величиной моля более 10^4 г называется *флокуляцией*. Такому объединению не препятствуют даже сравнительно толстые сольватные оболочки, так как молекулы флокулянтов создают мостиковые соединения дисперсных частиц.

Коагуляция и флокуляция широко используются в промышленности перед обезвоживанием и фильтрацией твердых фаз.

Для повышения агрегативной и кинетической устойчивости дисперсных систем (например, в случае использования глинистых растворов в качестве промывочной жидкости при бурении скважин) в лиофобную систему добавляют лиофильные вещества, растворы ВМС, с высоким порогом коагуляции. Адсорбируясь на поверхности частиц лиофобных золь, они как бы сообщают им свои свойства.

Примеры решения типовых задач

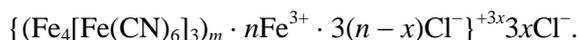
Пример 2.13. Коллоидный раствор берлинской лазури, применяемой в качестве красителя, получается по следующей реакции обмена:



Написать мицеллярные формулы золя берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ для двух случаев: 1) если в избытке взят хлорид железа (III), 2) если в избытке взят гексацианоферрат (II) калия. В каждом случае определить заряд гранулы.

Решение. В обоих случаях ядро коллоидной частицы золя состоит из агрегата молекул $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Различия заключаются в природе избирательно адсорбируемых ядром потенциалопределяющих ионов, взятых в избытке, и соответствующих им противоионов, расположенных в адсорбционном и диффузном слоях мицеллы.

В первом случае, при избытке хлорида железа (III), в растворе присутствуют ионы Fe^{3+} , Cl^- и K^+ . В соответствии с правилом Пескова – Панета – Фаянса избирательно адсорбируются ионы Fe^{3+} , а противоионами в образующемся двойном электрическом слое будут отрицательно заряженные ионы хлора. Учитывая стехиометрические соотношения, формулу мицеллы в первом случае следует написать в следующем виде:



Заряд гранулы в этом случае положительный.

Во втором случае, при избытке $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в растворе присутствуют ионы K^+ , Cl^- и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, из которых в качестве потенциалопределяющих должны избирательно адсорбироваться отрицательные ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, а в качестве противоионов будут положительные ионы калия. Мицеллярная формула золя в этом случае имеет вид



Во втором случае заряд гранулы отрицательный.

Пример 2.14. Для явной коагуляции 10 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ необходимо добавить: 1,05 мл 1 н раствора KCl или 6,25 мл 0,01 н раствора Na_2SO_4 , или же 3,7 мл 0,001 н раствора Na_3PO_4 .

Вычислить пороги коагуляции золя указанными электролитами и определить знак заряда гранулы золя. Проверить справедливость правила Дерягина – Ландау.

Решение. Пользуясь уравнением (2.29), вычисляем пороги коагуляции золя указанными электролитами: для KCl

$$\text{ПК} = 1 \cdot 1,05 / 11,05 = 0,095 \text{ г-экв/л};$$

для Na_2SO_4

$$\text{ПК} = 0,01 \cdot 6,25 / 16,25 = 0,003846 \text{ г-экв/л};$$

для Na_3PO_4

$$\text{ПК} = 0,001 \cdot 3,7 / 13,7 = 0,00027 \text{ г-экв/л}.$$

Поскольку значения порога коагуляции золя получились разными, можно утверждать, что его коагуляцию вызывают ионы разного заряда, в нашем случае отрицательные. Следовательно, частицы золя заряжены положительно. Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью ионов (КС). По правилу шестой степени Дерягина – Ландау коагулирующая способность ионов с зарядом 1, 2 и 3 должна относиться как $1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$. В нашем случае коагулирующая способность KCl равна $1/0,095 = 10,526$; $\text{КС}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1/0,003846 = 260$; $\text{КС}_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 1/0,00027 = 3704$. Отношение этих значений $1 : 24,7 : 352$ свидетельствует либо о погрешностях при проведении эксперимента, либо о плохой применимости правила шестой степени в данном конкретном случае.

Пример 2.15. Период полукоагуляции суспензии глины с исходным числом ее частиц $5,0 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ равен 330 с.

Сколько времени понадобится для уменьшения числа частиц глины в два раза, если их исходная концентрация равна $2 \cdot 10^{13} \text{ м}^3$?

Решение. Пользуясь уравнением (2.29), вначале вычислим постоянную K :

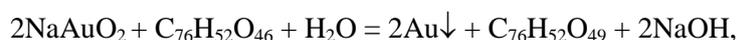
$$K = \frac{1}{n_0 \tau_{1/2}} = \frac{1}{5 \cdot 10^{14} \cdot 330} = 6,0606 \cdot 10^{-18},$$

а затем период полугоагуляции суспензии с более низкой концентрацией частиц:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{6,0606 \cdot 10^{-18} \cdot 2 \cdot 10^{13}} = 8,25 \cdot 10^3 \text{ с} = 137,5 \text{ с}.$$

Задачи

2.61. Золь металлического золота можно получить путем восстановления его соли танином в щелочной среде. При этом протекают следующие реакции:



где $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ – танин, $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49}$ – флобафен.

Изобразить мицеллярную формулу золя, если внутреннюю обкладку двойного электрического слоя образуют ионы AuO_2^- , адсорбирующиеся на частицах золота.

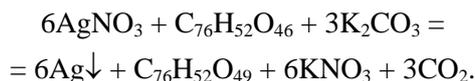
2.62. Золь BaSO_4 получен смешением 20 мл 0,01 н раствора BaCl_2 и 30 мл 0,1-процентного раствора Na_2SO_4 .

Написать формулу мицеллы.

2.63. Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ получен прибавлением разбавленного раствора едкого натра к раствору соли алюминия и промыт водой. Равновесная водная фаза имеет $\text{pH} = 9,8$.

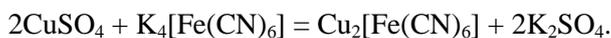
Написать формулу мицеллы, если pH изоэлектрического состояния 8,1.

2.64. Золь металлического серебра можно получить восстановлением нитрата серебра танином в щелочной среде по реакции



Изобразить мицеллярную формулу золя, исходя из предположения, что внутреннюю обкладку двойного электрического слоя образуют ионы HCO_3^- , адсорбирующиеся на частицах серебра.

2.65. Гидрозо́ль гексацианоферрата-(II) меди (II) красно-бурого цвета получается по реакции, применяемой в качественном анализе:



Изобразить мицеллярные формулы этого гидрозоля, если: 1) в избытке CuSO_4 , 2) в избытке $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2.66. Определить, какое количество 2-процентного раствора NaCl потребуется для коагуляции 1 м^3 гидрозоля $\text{Al}(\text{OH})_3$, если порог коагуляции равен $0,46$ моль/л.

2.67. Написать формулу мицеллы йодида серебра, если золь получен действием избытка раствора йодида калия на раствор нитрата серебра. Для какого электролита – KCl или CaCl_2 – порог коагуляции будет меньше и почему?

2.68. Гидрозо́ль AgBr получен смешиванием равных объемов растворов $0,008 \text{ н}$ KBr и $0,01 \text{ М}$ AgNO_3 .

Каково строение мицеллы золя? Для какого электролита – MgSO_4 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – порог коагуляции меньше и почему?

2.69. Гидрозо́ль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом пептизации, т.е. действием на свежесажженный осадок гидроксида железа (III) раствором хлорида железа (III).

Написать формулу мицеллы, указать знак заряда гранулы. Для какого электролита – Na_2SO_4 или NaCl – порог коагуляции меньше и почему?

2.70. Гидрозо́ль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом гидролиза, добавлением раствора FeCl_3 в кипящую дистиллированную воду.

Написать формулу мицеллы золя, учитывая, что в растворе содержались ионы FeOH^{2+} , H^+ и Cl^- . Для какого электролита – NaCl или Na_2SO_4 – порог коагуляции будет меньше и почему?

2.71. Зо́ль сульфата бария получен смешением равных объемов растворов нитрата бария и серной кислоты.

Написать формулу мицеллы и определить, одинаковы ли исходные концентрации взятых электролитов, если в электрическом поле частицы золя смещаются к положительному электроду.

2.72. При длительном хранении сероводородной воды в результате окисления кислородом воздуха образуется золь серы.

Написать формулу мицеллы, определить знак заряда частиц коллоидной серы. Для какого электролита – Na_2SO_4 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – порог коагуляции будет меньше?

2.73. Золь йодида серебра получен в результате добавления 5 мл 0,26-процентного раствора нитрата серебра к 20 мл **0,01 н** раствора KI.

Написать формулу мицеллы и определить направление движения частиц в электрическом поле при электрофорезе. Для какого электролита – NaNO_3 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – порог коагуляции будет больше и почему?

2.74. Какой объем **0,005 н** раствора нитрата свинца следует прибавить к 20 мл **0,015 н** раствора йодида калия, чтобы получить положительно заряженный золь йодида свинца? Написать формулу мицеллы. Для какого электролита – Na_2SO_4 или NaNO_3 – порог коагуляции будет меньше и почему?

2.75. Для явной коагуляции 50 мл гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ потребовались следующие объемы растворов электролитов: 5,3 мл KCl (**1 н**), 31,5 мл Na_2SO_4 (**0,01 н**), 18,7 мл Na_3PO_4 (**0,001 н**).

Вычислить пороги коагуляции и определить знак заряда коллоидных частиц. Проверить справедливость правила Дерягина.

2.76. К 5 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для начала явной коагуляции необходимо добавить: 4 мл 3 н раствора KCl или 0,5 мл 0,01 н раствора K_2SO_4 или 3,9 мл 0,005 н раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Вычислить пороги коагуляции и определить знак заряда коллоидных частиц. Проверить справедливость правила Дерягина.

2.77. Пороги коагуляции золя гидроксида алюминия различными электролитами следующие:

Электролит	KCl	KNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
ПК, мг-экв/л	256	260	6,0	7,0	0,067

Каков знак заряда коллоидных частиц золя? Вычислить коагулирующую способность каждого электролита. Согласуются ли опытные данные с правилом Дерягина?

2.78. Пороги коагуляции золя хлорида серебра различными электролитами следующие:

Электролит	NaCl	KNO ₃	MgCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
ПК, мг-экв/л	50	51	0,72	0,80	0,095

Каков знак заряда коллоидных частиц золя? Вычислить коагулирующую способность каждого электролита. Согласуются ли опытные данные с правилом Дерягина?

2.79. Золь йодида серебра получен смешением равных объемов йодида калия и нитрата серебра. Пороги коагуляции этого золя различными электролитами следующие:

Электролит	Ca(NO ₃) ₂	Na ₃ PO ₄	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	Na ₂ SO ₄
ПК, мг-экв/л	315	0,6	300	320	330	20

Концентрация какого раствора была выше при приготовлении золя? Каков знак заряда коллоидных частиц золя? Вычислите коагулирующую способность каждого электролита. Согласуются ли опытные данные с правилом Дерягина?

2.80. Период полукоагуляции суспензии глины с исходным числом ее частиц $5,0 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ равен 330 с.

Сколько времени понадобится для уменьшения числа частиц глины в два раза, если их исходное число равно $2 \cdot 10^{15} \text{ м}^3$?

2.81. Среднее значение времени полукоагуляции золя золота раствором хлорида натрия составляет 81 с при исходном числе частиц $20 \cdot 10^{11} \text{ л}$.

Чему будет равно время полукоагуляции, если исходное число частиц в 1 л в 10 раз больше?

2.82. Для коагуляции 1 л гидрозоль платины потребовалось 280 см^3 раствора NaCl (порог коагуляции 2,24 моль/л) и 12 см^3 раствора Al₂(SO₄)₃ (порог коагуляции 0,018 моль/л).

Каковы концентрации растворов этих электролитов?

2.83. Какое количество 1-процентного раствора CaCl_2 необходимо добавить к 1 м^3 золя Al_2O_3 , чтобы вызвать коагуляцию, если порог коагуляции равен $0,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

2.84. Какое количество 0,1-процентного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ нужно добавить для коагуляции $0,5 \text{ м}^3$ суспензии глины, если порог ее коагуляции равен $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л?

2.85. Исходя из правила Дерягина, определить, во сколько раз объем раствора CaCl_2 должен быть меньше, чем объем раствора NaCl той же концентрации для коагуляции суспензии кварца.

Ответы к задачам

2.80. $\tau_{1/2} = 8,25 \text{ с.}$ **2.81.** $\tau_{1/2} = 8,1 \text{ с.}$

2.82. $\text{NaCl} - 10,2 \text{ моль/л; Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 1,1 \text{ моль/л.}$

2.83. $V = 7,04 \text{ л.}$ **2.84.** $V = 17,73 \text{ л.}$ **2.85.** В 64 раза.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Волоцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
2. *Лидин Р.А.* Справочник по неорганической химии / Р.А.Лидин, Л.Л.Андреева, В.А.Молочко. М.: Химия, 1987.
3. *Писаренко А.П.* Курс коллоидной химии / А.П.Писаренко, К.А.Поспелова, А.Г.Яковлев. М.: Высш. шк., 1969.
4. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И.С.Лаврова. М.: Высш. шк., 1983.
5. *Разумов К.А.* Флотационный метод обогащения: Конспект лекций / Ленингр. горный ин-т. Л., 1975.
6. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учебное пособие / Под ред. В.И.Барановой. М.: Высш. шк., 1989.
7. Физическая и коллоидная химия: Сборник задач и упражнений / Под ред. Г.В.Иллювиевой; Ленингр. горный ин-т. Л., 1982.
8. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. СПб: Химия, 1995.
9. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982.

Приложение

**Коэффициенты перевода некоторых единиц,
использованных в условиях задач и расчетах по коллоидной химии,
в единицы СИ (стандарт СЭВ 1052-78) [9]**

Наименование и обозначение величины	Единицы, использо- ванные в расчетах	Единицы СИ	Коэффициент перевода в СИ
Давление P	атм	Па	$1,013 \cdot 10^5$
	мм рт.ст.	Па	133,3
Объем V	л	м^3	10^{-3}
	мл	м^3	10^{-6}
Плотность ρ	$\text{г}/\text{см}^3$	$\text{кг}/\text{м}^3$	10^3
Линейный размер d	см	м	10^{-2}
Вязкость η	П	Па·с	0,1
Скорость линейная v	см/с	м/с	10^{-2}
Скорость объемная u	$\text{см}^3/\text{с}$	$\text{м}^3/\text{с}$	10^{-6}
Удельная электропровод- ность l_0	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	См/м	10^{-2}
Концентрация C	г/л	$\text{кг}/\text{м}^3$	1
Универсальная газовая постоянная R	Эрг/(моль·К)	Дж/(моль·К)	10^{-7}
	л·атм/(моль·К)	Дж/(моль·К)	101,39

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	6
1.1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.....	6
Примеры решения типовых задач.....	10
Задачи.....	12
Ответы к задачам.....	18
1.2. Явление смачивания и капиллярные явления.....	18
Примеры решения типовых задач.....	21
Задачи.....	25
Ответы к задачам.....	29
1.3. Адсорбция.....	29
Примеры решения типовых задач.....	36
Задачи.....	41
Ответы к задачам.....	46
2. СВОЙСТВА КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	47
2.1. Молекулярно-кинетические свойства.....	47
2.1.1. Осмотическое давление.....	49
2.1.2. Диффузия.....	50
2.1.3. Броуновское движение.....	51
2.1.4. Седиментационно-диффузионное равновесие.....	53
Примеры решения типовых задач.....	56
Задачи.....	59
Ответы к задачам.....	61
2.2. Оптические свойства.....	62
Примеры решения типовых задач.....	65
Задачи.....	66
Ответы к задачам.....	67

2.3. Электрокинетические свойства	67
Примеры решения типовых задач	71
Задачи	71
Ответы к задачам	74
2.4. Строение частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость и коагуляция	75
Примеры решения типовых задач	79
Задачи	81
Ответы к задачам	85
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	86
Приложение. Коэффициенты перевода некоторых единиц, использованных в условиях задач и расчетах по коллоидной химии, в единицы СИ (стандарт СЭВ 1052-78)	87