

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра физической химии

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ СБОРНИК ЗАДАЧ

Санкт-Петербург
2018

УДК 544

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ. методические указания к самостоятельным работам/ Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: О.В. Черемисина, Литвинова Т.Е. СПб, 2018. – 35 с.

Изложены общие требования к самостоятельной работе, приводятся примеры решения задач и задания для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Специальные главы химии»

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 21.05.04 Горное дело, направленность «Горно-промышленная экология». Научный редактор проф. О.В. Черемисина.

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2018

Общие требования к самостоятельной работе

Основной целью изучения дисциплины «Специальные главы химии» знаний в области химии, термодинамики и кинетики поверхностных явлений: поверхностного натяжения, смачивания, адсорбции, электрокинетических явлений, а также знаний законов, определяющих свойства и устойчивость дисперсных систем.

Задачами дисциплины являются освоение студентами теоретических представлений и приобретение практического опыта инженерных расчетов, необходимых для определения условий образования и разрушения дисперсных систем, а также их свойств, лабораторный практикум.

Основной целью изучения дисциплины является приобретение студентами знаний в области химии, термодинамики и кинетики поверхностных явлений: поверхностного натяжения, смачивания, адсорбции, электрокинетических явлений, а также знаний законов, определяющих свойства и устойчивость дисперсных систем.

Задачами дисциплины являются освоение студентами теоретических представлений и приобретение практического опыта инженерных расчетов, необходимых для определения условий образования и разрушения дисперсных систем, а также их свойств, – через лабораторный практикум.

Основной вид занятий студентов заочной формы обучения – самостоятельная работа над учебным материалом, которая складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям, выполнение лабораторного практикума, индивидуальные (очные и письменные) консультации, посещение установочных лекций, защита лабораторного практикума и сдача экзамена.

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить контрольную работу. Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть кратко и точно обоснованы. При решении задач следует приводить весь ход решения и математические преобразования.

Каждая работа аккуратно оформляется в тетради. Для замечаний рецензента нужно оставить достаточно широкие поля (не менее трех сантиметров). Обязательно дать номер варианта, номер задачи, полное и краткое условия задачи. Задачи приводятся в том порядке, в котором они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в институт на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, то следует исправить решение в соответствии с указаниями рецензента, и подать работу на повторное рецензирование. Исправления следует выполнять в конце тетради под заголовком «Работа над ошибками», указывая номер исправляемого задания. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется и не зачитывается.

В результате освоения дисциплины студент должен:

= знать классификацию дисперсных систем по уровню дисперсности, фазовому составу и лиофильным свойствам.

= знать термодинамику поверхностных явлений: поверхностное натяжение, адгезию и смачивание, капиллярные явления (адсорбцию на гладких поверхностях и пористых адсорбентах, капиллярную конденсацию), виды адсорбции (молекулярную из растворов и газов, ионообменную), поверхностно-активные вещества и моющие средства;

= знать механизмы образования и строение двойного электрического слоя, электрокинетические явления, устойчивость дисперсных систем (седиментацию в дисперсных системах, термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости), мицеллообразование, оптические явления в дисперсных системах, системы с жидкой и газообразной дисперсионной средой, золи, суспензии, эмульсии, пены, пасты, высокомолекулярные соединения;

= уметь выполнять расчеты в области коллоидной химии;

= иметь практические навыки планирования и проведения физико-химических лабораторных исследований, обработки и оформления их результатов.

Темы лекций

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
1.	Сложная многокомпонентная лабильная дисперсная система.	Классификация дисперсных систем по уровню дисперсности, по фазовому составу и по лиофильным свойствам. Состав и основные физико-химические свойства ДС.
2.	Термодинамика дисперсных систем	Поверхностное натяжение, его измерение и зависимость от температуры. Уравнение Этвеша. Смачивание. Адгезия и когезия. Краевой угол. Уравнения Дюпре и Юнга. Условие флотации минералов. Гистерезис смачивания. Измерение краевого угла. Капиллярные явления. Уравнение Лапласа, пенообразователи. Капиллярное поднятие. Уравнение Томсона (Кельвина). Изотермическая перегонка и созревание осадков, уравнение Оствальда.
3.	Адсорбция и адсорбционные процессы	Значение адсорбции для очистки сточных вод и газовых выбросов, извлечения и разделения полезных компонентов, в аналитической химии и нефтехимии. Определение величины адсорбции. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Адсорбция на поверхности раздела фаз жидкость/газ. Изотерма адсорбции Гиббса. Поверхностная активность веществ. Строение поверхностного слоя. Правило Дюкло – Траубе. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ, уравнение Шишковского. Адсорбция газов. Изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ. Определение удельной поверхности сыпучих материалов. Адсорбция ионов. Образование и строение двойного электрического слоя. Ионообменная адсорбция. Классификация ионитов, их использование в гидрометаллургии, для очистки стоков и водоподготовки. Ионный обмен в почвах и грунтах, лиотропный ряд катионов. Адсорбционные процессы на границе раздела нефть - твердая поверхность. Основные представления о граничном слое нефти на контакте с твердой фазой и методы изучения свойств граничных слоев. Состав и строение граничных слоев.
4.	Электрокинетические явления.	Электрокинетический потенциал, его зависимость от ионной силы раствора. Электрокинетические явления: электроосмос, электрофорез, потенциалы течения и седиментации. Определение величины электрокинетического потенциала. Явления переноса в пористых телах. Мембранные методы разделения смесей. Основные законы течения жидкостей в пористых телах. Определение размеров пор методом фильтрации. Перенос газов и компонентов растворов в пористых телах. Мембранные методы разделения смесей.
5.	Устойчивость дисперсных систем.	Седиментационная устойчивость дисперсных систем. Расчет предельного размера частиц, устойчивых к оседанию, на основе сочетания уравнений седиментационного равновесия и Эйнштейна –

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
		Смолуховского. Агрегативная устойчивость, коагуляция и коалесценция. Лиофильные, лиофобные и лиофилизированные коллоиды. Электростатический и адсорбционно-сольватный барьеры коагуляции. Действие коагулянтов, уравнение Дерягина. Флокуляция. Мицеллообразование. Пептизация осадков. Седиментация. Седиментационный анализ. Особенности коагуляции суспензий и лиозолей. Стабилизация и разрушение пен. Устойчивость и разрушение аэрозолей. Стабилизация и разрушение эмульсий. Образование и разрушение водонефтяных эмульсий. Факторы, определяющие процесс образования водонефтяных эмульсий и их стабильность. Оптические свойства дисперсных систем. Эффект Тиндала. Уравнение Рэлея. Нефелометрия и турбидиметрия.
	Структурно-механические свойства нефтяных дисперсных систем.	Реология дисперсных систем. Реология как метод исследования структуры дисперсных систем. Основные понятия и идеальные законы реологии. Моделирование реологических свойств тел. Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Реологические свойства дисперсных систем. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем. Реологические свойства твердообразных систем. Элементы управления структурно-механическими свойствами материалов. Факторы, определяющие прочность структур, и механизм структурообразования. Образование структур в некоторых твердых и жидких телах. Композиционные материалы. Структурно-механические свойства нефтяных систем. Факторы, определяющие прочность структур, и механизм структурообразования в нефтяных системах. Влияние температуры и концентрации компонентов нефти на соотношение между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Структурно-механическая прочность и устойчивость нефтяных систем и методы их регулирования.

Домашние задания

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить 5 домашних заданий. Номер варианта домашнего задания и сроки сдачи определяются преподавателем. График выполнения домашних заданий студент получает у лектора потока в начале семестра.

Решения задач должны быть кратко и точно обоснованы. При решении задач следует приводить весь ход решения и математические преобразования. Каждая работа аккуратно оформляется. Для замечаний преподавателя нужно оставить достаточно широкие поля (не менее трех сантиметров). Обязательно дать номер варианта, номер задачи, полное и краткое условия задачи. Задачи приводятся в том порядке, в котором они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены преподавателю для проверки.

Если домашняя работа не зачтена, то нужно исправить решение в соответствии с указаниями преподавателя, и подать работу на повторную проверку. Исправления следует выполнять в конце работы под заголовком «Работа над ошибками», указывая номер исправляемого задания.

Темы домашних заданий

1. Классификация дисперсных систем по уровню дисперсности, по фазовому составу и по лиофильным свойствам.

1.1 Состав и основные физико-химические свойства нефтей.

1.2 Химическая и технологическая классификация нефтей.

1.3 Основные поверхностно-активные и структурообразующие компоненты нефти.

2. Термодинамика дисперсных систем.

2.1 Поверхностное натяжение, его измерение и зависимость от температуры.

2.2 Уравнение Этвеша. Смачивание. Адгезия и когезия. Краевой угол.

2.3 Уравнения Дюпре и Юнга. Условие флотации минералов. Гистерезис смачивания. Измерение краевого угла.

2.4 Капиллярные явления. Уравнение Лапласа, пенообразователи. Капиллярное поднятие. Уравнение Томсона (Кельвина).

2.5 Изотермическая перегонка и созревание осадков, уравнение Оствальда.

3. Адсорбция.

3.1 Определение величины адсорбции.

3.2 Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса.

3.3 Адсорбция на поверхности раздела фаз жидкость/газ.

3.4 Изотерма адсорбции Гиббса. Поверхностная активность веществ. Строение поверхностного слоя.

3.5 Правило Дюкло – Траубе. Изотерма адсорбции Лэнгмюра.

3.6 Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ, уравнение Шишковского.

3.7 Адсорбция газов. Изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ.

3.8 Определение удельной поверхности сыпучих материалов. Адсорбция ионов. Образование и строение двойного электрического слоя.

3.9 Ионообменная адсорбция. Классификация ионитов, их использование в гидрометаллургии, для очистки стоков и водоподготовки.

3.10 Адсорбционные процессы на границе раздела нефть - твердая поверхность.

4. Электрокинетические явления.

4.1 Электрокинетический потенциал, его зависимость от ионной силы раствора.

4.2 Определение величины электрокинетического потенциала. Явления переноса в пористых телах.

4.3 Мембранные методы разделения смесей. Основные законы течения жидкостей в пористых телах. Определение размеров пор методом фильтрации.

4.4 Перенос газов и компонентов растворов в пористых телах. Мембранные методы разделения смесей.

5. Устойчивость дисперсных систем.

5.1 Седиментационная устойчивость дисперсных систем. Расчет предельного размера частиц, устойчивых к оседанию, на основе сочетания уравнений седиментационного равновесия и Эйнштейна – Смолуховского.

5.2 Электростатический и адсорбционно-сольватный барьеры коагуляции. Действие коагулянтов, уравнение Дерягина. Флокуляция.

5.3 Мицеллообразование. Пептизация осадков. Седиментация.

5.4 Седиментационный анализ. Особенности коагуляции суспензий и лиозолей. Стабилизация и разрушение пен. Устойчивость и разрушение аэрозолей. Стабилизация и разрушение эмульсий.

5.5 Образование и разрушение водонефтяных эмульсий. Факторы, определяющие процесс образования водонефтяных эмульсий и их стабильность.

5.6 Оптические свойства дисперсных систем. Эффект Гиндаля. Уравнение Рэлея. Нефелометрия и турбидиметрия.

6. Реология дисперсных систем

6.1 Моделирование реологических свойств тел.

6.2 Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем.

6.3 Реологические свойства твердообразных систем.

6.4 Факторы, определяющие прочность структур, и механизм структурообразования.

Образование структур в некоторых твердых и жидких телах. Композиционные материалы.

6.5 Факторы, определяющие прочность структур, и механизм структурообразования в нефтяных системах.

6.6 Влияние температуры и концентрации компонентов нефти на соотношение между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

6.7 Структурно-механическая прочность и устойчивость нефтяных систем и методы их регулирования.

7. Роль дисперсных нефтяных систем в нефтегазовом производстве.

7.1 Основные принципы и методы регулирования фазовых превращений, объемных и поверхностных явлений в нефтяных дисперсных системах для повышения эффективности технологических процессов добычи, транспорта и переработки нефти и газа.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Краткие теоретические сведения

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.

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

$$\frac{dn}{Sd\tau} = -D \frac{dC}{dx},$$

где S – площадь поперечного сечения, через которую диффундирует вещество; n – количество вещества в молях; τ – время в сек.; dC/dx – градиент концентрации; D – коэффициент диффузии.

Величина коэффициента диффузии связана с размерами диффундирующих частиц уравнением Эйнштейна:

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

где N_a – число Авогадро, η – вязкость среды, r – радиус условно-сферических диффундирующих частиц.

Для количественной оценки интенсивности теплового движения частиц используют уравнение среднего сдвига Эйнштейна

$$\Delta\bar{x}^2 = \frac{\tau RT}{3\pi r\eta N_a} = 2D\tau.$$

Средний радиус \bar{r} коллоидных частиц вычисляют по формуле:

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{CV}{\bar{N}d}}$$

где C – концентрация дисперсной фазы в системе, V – объём, в котором производился подсчёт частиц (оптически выделенный объём), \bar{N} – среднее число частиц в этом объеме, d – плотность вещества дисперсной фазы.

Скорость движения частицы при седиментации определяется уравнением

$$u_{\text{сед}} = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d_0) g}{\eta},$$

из которого можно выразить размер частицы в предположении её сферической формы:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(d - d_0)}} = K\sqrt{u},$$

где $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(d - d_0)}}$ – величина постоянная для данной системы и условий опыта, и называемая постоянной Стокса.

Если за время τ частицы оседают на расстояние h , то при равномерном движении скорость седиментации $u_{\text{сед}} = h/\tau$, а $r = K\sqrt{h/\tau}$.

Распределение коллоидных частиц по высоте в состоянии равновесия подчиняется уравнению Лапласа:

$$\ln \frac{N_0}{N} = N_a \frac{mgh (d - d_0)}{RT d},$$

где N_0 – число частиц в единице объема на исходном уровне, N – число частиц на высоте h , m – масса частицы, g – ускорение свободного падения, N_a – число Авогадро, d – плотность дисперсной фазы, d_0 – плотность дисперсионной среды.

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.

Уравнение Рэлея может быть использовано для определения размеров частиц формы, близкой к сферической, если их радиус R не превышает $0,1\lambda$ длины волны падающего света. Уравнение Рэлея определяет интенсивность рассеянного света от размера частиц, угла рассеяния и длины волны падающего света:

$$I = I_0 \left(F \frac{CV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right),$$

где I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность рассеянного света, C – концентрация частиц в единице объёма, V – объем частицы, λ – длина волны падающего света, r – расстояние частицы от источника света (оптический путь), β – угол рассеяния; F – функция показателей преломления дисперсной и дисперсионной среды:

$$F = \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_0^2},$$

где n_1, n_0 – показатели преломления дисперсной и дисперсионных фаз, соответственно.

Из уравнения Рэлея радиус частицы равен:

$$R = \left(\frac{3}{4} \frac{\mu \lambda^4}{\pi C F} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где C – концентрация взвешенных частиц, μ – мутность системы,

$$\mu = \frac{I}{I_0}.$$

По величине мутности можно оценить концентрацию частиц золя (при условии постоянства их размера):

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1},$$

где h_1 и h_2 – высота столбов жидкостей, обеспечивающая равную освещенность полей в окуляре нефелометра,

или, при постоянной концентрации частиц дисперсной фазы, их размер:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{h_2}{h_1}.$$

Уравнение Рэлея применимо только для зелей, не поглощающих свет дисперсных систем при очень низких концентрациях дисперсной фазы.

Для дисперсных сред, не удовлетворяющих уравнению Рэлея, используют турбидиметрические измерения интенсивности проходящего через дисперсную среду света. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, поэтому для дисперсных сред закон Бугера–Ламберта–Бера связывает мутность среды с кажущейся оптической плотностью:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K' \frac{Cld^3}{d^4 + \alpha \lambda^4},$$

где d – средний диаметр поглощающих свет частиц; K' и α – константы, зависящие от метода измерения и природы суспензии; λ – длина волны; l – толщина поглощающего слоя; C –

концентрация определяемого вещества; I_0 и I – интенсивность потока света – падающего и прошедшего через исследуемый раствор, соответственно.

При постоянных значениях среднего диаметра частиц d , характера суспензии K' и α , длины волны λ

$$\lg \frac{I_0}{I} = KIC \text{ или } D = KIC,$$

где K – молярный коэффициент мутности.

Закон Бугера–Ламберта–Бера позволяет оценить концентрацию дисперсной фазы, сравнивая оптические плотности испытуемого и стандартного раствора с известной концентрацией частиц. При равной толщине слоя справедливо отношение:

$$\frac{D}{D_{\text{ст}}} = \frac{C}{C_{\text{ст}}}.$$

Явление рассеяния света используют 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 d , вычисляют средний радиус частиц по формуле

$$r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi Nd}}.$$

Примеры решения задач

Пример 1. Определить размер коллоидных частиц гидроксида железа (III) в воде, если при 20°C средний сдвиг за 4 с равен $13,1 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воды 0,01 П.

Решение. Средний сдвиг частицы определяется уравнением

$$\Delta \bar{x}^2 = \frac{RT\tau}{N_a 3\pi\eta r},$$

откуда размер коллоидной частицы равен

$$r = \frac{RT\tau\Delta \bar{x}^2}{3\pi\eta N_a} = \frac{8,31 \cdot 293 \cdot 3,5}{3 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ м.}$$

Пример 2. В дисперсной системе со средним радиусом частиц $r_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ см высота столба в нефелометре $h_1 = 5,8$ см, тогда как в исследуемом золе того же состава и равной концентрацией частиц одинаковая освещенность поля в нефелометре достигается при высоте столба $h_2 = 3,4$ см. Определить средний радиус частиц r_2 в этом золе.

Решение. Соотношение высот столба жидкости пропорционально соотношению размеров частиц:

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{r_1^3}{r_2^3},$$

отсюда средний радиус частиц золя

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{r_1^3 h_1}{h_2}} = 1 \cdot 10^{-7} \sqrt[3]{\frac{5,8}{3,4}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

Пример 3. Оптическая плотность стандартной суспензии с концентрацией частиц 20 г/м³ равна 0,34, а испытуемого коллоидного раствора 0,28. Определить концентрацию частиц этого раствора.

Решение. $\frac{D}{D_{\text{ст}}} = \frac{C}{C_{\text{ст}}},$

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

Пример 4. При исследовании с помощью ультрамикроскопа золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в поле микроскопа объемом $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3$ среднее число частиц оказалось равным 5. Концентрация золя равна $0,1 \text{ мг/л}$, а плотность дисперсной фазы $5,2 \text{ г/см}^3$. Определить средний радиус частиц.

Решение. Средний радиус частиц вычислить по формуле:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi Nd}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 3,14 \cdot 5 \cdot 5,2}} = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ см.}$$

Задачи для решения

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

2. Определить размер коллоидных частиц гидроксида железа (III) в воде, если при 20°C средний сдвиг за 4 с равен $13,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Вязкость воды $0,01 \text{ П}$.

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

4. Определить размер частиц пыли в воздухе металлургического завода, если при 25°C средний сдвиг за 5 с равен $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Вязкость воздуха $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ П}$.

5. Определить крупность слива сгустителя, если при 25°C средний сдвиг частиц за 10 с равен $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Вязкость раствора $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ П}$.

6. Вычислить число Авогадро по следующим данным: для частиц гуммигута радиусом $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ при температуре 25°C средний сдвиг в воде за 4 с равен $13,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Вязкость воды $0,01 \text{ П}$.

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

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

9. Средний сдвиг частиц дисперсной фазы в воздухе примерно в 8 раз больше чем в воде. Вычислить вязкость воздуха, принимая вязкость воды равной $0,01 \text{ П}$.

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

11. Размер коллоидных частиц сульфата бария в водной среде анализируемого и стандартного растворов одинаков. Определить концентрацию сульфата бария в анализируемом растворе, если при равной мутности высота его слоя в нефелометре равна $2,7 \text{ см}$, а высота столба стандартного раствора $0,8 \text{ см}$. Стандартная суспензия содержит $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ г/л BaSO}_4$.

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

13. При исследовании с помощью ультрамикроскопа слива сгустителя красных шламов, дисперсная фаза которых в основном представлена оксидом железа (III), среднее число частиц в объеме $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3$ оказалось равным 5. Плотность дисперсной фазы равна $5,2 \text{ г/см}^3$, а массовая концентрация $0,1 \text{ мг/л}$. Определить средний диаметр частиц.

14. При исследовании с помощью ультрамикроскопа слива сгустителя пульпы гидроксида алюминия среднее число частиц в поле объемом $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3$ оказалось равным 6. Определить средний диаметр частиц, если их плотность $2,4 \text{ г/см}^3$, а массовая концентрация 25 мг/л .

15. При исследовании эмульсии соснового масла в воде методом поточной ультрамикроскопии в объеме $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ среднее число частиц равно 50. Определить средний диаметр этих частиц, если их плотность $d = 0,9 \text{ г/см}^3$, а концентрация $C = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ мг/л}$.

16. Определить концентрацию золя метиленового синего, применяемого для определения удельной поверхности, если оптическая плотность этого золя равна $0,48$, а стандарт, содержащий 60 г/м^3 , имеет оптическую плотность $0,55$.

17. Определить концентрацию суспензии сульфата бария, оптическая плотность которой равна $0,68$, если стандарт концентрацией $0,002 \%$ по массе имеет оптическую плотность $0,58$.

18. Определить концентрацию суспензии сульфата свинца, оптическая плотность которой равна 0,32, если оптическая плотность стандартной суспензии с концентрацией 1,5 мг/л равна 0,54.

19. Определить концентрацию SiO_2 в водной суспензии, оптическая плотность которой равна 0,22, а стандартная суспензия концентрацией $1,5 \cdot 10^{-2} \%$ по массе имеет оптическую плотность 0,48.

20. Определить концентрацию гидроксида алюминия в сливе сгустителя, если оптическая плотность его 0,28, а стандартная суспензия концентрацией 20 г/м^3 имеет оптическую плотность 0,34.

ТЕРМОДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Краткие теоретические сведения

Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют как с молекулами одной фазы, так и с молекулами другой фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил не равна нулю и направлена внутрь той фазы, с которой взаимодействие больше. Таким образом, возникает поверхностное натяжение σ , стремящееся сократить поверхность.

Поверхностное натяжение можно представить как энергию переноса молекул из объёма тела на поверхность: $\Delta G_s = \sigma s$ или как работу образования единицы поверхности: $W = \sigma \Delta s$. Поверхностное натяжение – это частная производная от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности (при постоянных температуре, давлении и количестве вещества компонентов):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{p, T, n_i}$$

Отсюда следует, что поверхностное натяжение есть энергия Гиббса, приходящаяся на единицу поверхности.

Поскольку поверхностное натяжение определяется энергией, приходящейся на единицу площади, его единицами измерения являются $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

В настоящее время не существует строгих методов определения удельной поверхностной энергии на границе твердого тела, т.е. $\sigma_{\text{т}}$ и $\sigma_{\text{жт}}$, поэтому чаще прибегают к косвенным методам, основанным на определении работы межмолекулярных сил в соприкасающихся фазах, зависящей от величины 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, величину работы когезии вычисляют по формуле:

$$W_c = 2\sigma_{\text{жк}}$$

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», для которой разрыв двух соприкасающихся фаз приводит к образованию новых поверхностей этих фаз с газообразной средой, работу адгезии вычисляют по формуле:

$$W_a = \sigma_{\text{тг}} + \sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{жт}}$$

Для поверхности «жидкость (1) – жидкость (2)» при тех же условиях разрыва:

$$W_a = \sigma_{\text{тж}_1} + \sigma_{\text{тж}_2} - \sigma_{\text{ж}_2\text{ж}_1}$$

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. $T \ll T_{\text{кр}}$), зависимость $\sigma = f(T)$ является линейной и подчиняется уравнению:

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

где: γ – температурный коэффициент поверхностного натяжения, практически не зависящий от температуры T ; σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение, соответственно, при температурах T_1 и T_2 .

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

$$\sigma = \frac{K(T_{\text{кр}} - T)}{M/d} \cdot 10^{-3},$$

где: σ – поверхностное натяжение (н/м или Дж/м²) при температуре T ; K – коэффициент Этвеша; M – молярная масса жидкости, г/моль; d – плотность жидкости при температуре T , г/см³; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура.

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

Наибольшее практическое значение явление смачивания имеет на границе «твердое–жидкость–газ» (флотация, капиллярные явления и др.). Для этого случая уравнение Дюпре–Юнга:

$$W_a = \sigma_{\text{ГЖ}}(1 + \cos\theta),$$

где W_a – работа адгезии на границе «твердое–жидкость».

Краевой угол смачивания измеряется через жидкую фазу и определяется по уравнению Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{ГТ}} - \sigma_{\text{ЖТ}}}{\sigma_{\text{ГЖ}}}.$$

Явление смачивания приводит к искривлению поверхности раздела на границах «газ–жидкость», что является причиной капиллярных явлений. Суть капиллярных явлений заключается в том, что давление в двух объемных фазах, разделённых искривлённой поверхностью, в состоянии равновесия различно, причём, независимо от агрегатного состояния фаз, давление с вогнутой стороны поверхности раздела всегда больше, чем с выпуклой. Возникающая разность давлений ΔP называется капиллярным давлением.

$$\Delta P = P_{\alpha} - P_{\beta},$$

где P_{α} – давление в фазе с вогнутой стороны поверхности раздела; P_{β} – давление в фазе с 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:

$$\Delta P = 2\sigma/R,$$

а для эллипсоидной поверхности с главными радиусами кривизны R_1 и R_2

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

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 твёрдого материала, опущенной в объём жидкой фазы. Высоту поднятия (или опускания) жидкости в капилляре определяют по уравнению Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma_{\text{ГЖ}} \cos\theta}{rg(d_{\text{ж}} - d_{\text{г}})},$$

где r – радиус капилляра; m ; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$; $d_{\text{ж}}$ и $d_{\text{г}}$ – плотность жидкой и газообразной фазы, соответственно, кг/м³.

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 имеет место опускание жидкости в капилляре.

Примеры решения задач

Пример 1. Рамка Дюпре представляет собой прямоугольную рамку, одна из сторон которой является подвижной. В рамку заключена плёнка жидкости, обе плоскости которой граничат с газообразной фазой (рис. 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 плёнку жидкости на расстояние dH . Следует определить движущую силу ($F = \sigma_c$), растягивающую пленку хлороформа, заключённого в рамку Дюпре, длина подвижной стороны которой $L = 10$ см, если работа когезии хлороформа (W_c) при 20°C равна $54,28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Решение. Работа, совершаемая движущей силой $dW = FdH$, равна работе увеличения площади поверхности «хлороформ – газ» на величину $2LdH$ (множитель 2 обусловлен тем, что плёнка является двусторонней). Работа на увеличение поверхности раздела фаз (W_s) равна $dW_s = \sigma_{гж} 2LdH = W_c LdH$ (т.к. $2\sigma_{гж} = W_c$), т.е. равна 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 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. Так как обе жидкости нерастворимы друг в друге, а плотность октана меньше, чем воды, капля октана растечётся по поверхности воды, покрывая её непрерывным тонким слоем. Определить изменение поверхностной энергии системы при растекании капли. На основании полученного результата объяснить причину растекания капли. Условие задачи проиллюстрировано рис. 2.

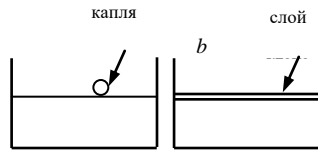


Рис. 2. Иллюстрация к примеру 2:
а) – до растекания; б) – после

проиллюстрировано рис. 2.

Решение. 1. Введём следующие обозначения: вода – Ж₁; октан – Ж₂; воздух – Г; площадь поверхности «вода-воздух» до растекания капли октана – $S_{пов}$; радиус капли – R ; поверхностная энергия на границе раздела фаз «воздух-вода» – $E_{ГЖ_1}$, «воздух-октан» – $E_{ГЖ_2}$, «вода-октан» – $E_{Ж_1Ж_2}$; поверхностное натяжение октана $\sigma_{ГЖ_2} = 21,78 \cdot 10^{-3}$ Н/м = $21,78 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Площадь поверхности капли октана = $4\pi R^2$.

2. Выразить величину поверхностной энергии системы до растекания капли:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{ГЖ_1} + E_{ГЖ_2} = S_{пов} \sigma_{ГЖ_1} + 4\pi R^2 \sigma_{ГЖ_2} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} \sigma_{ГЖ_1} + 4 \cdot 3,14 \cdot (0,5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 21,78 \cdot 10^{-3} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} \sigma_{ГЖ_1} + 6,84 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

3. Выразить величину поверхностной энергии системы после растекания капли:

$$\begin{aligned} E_2 &= E_{Ж_1Ж_2} + E_{ГЖ_2} = S_{пов} \sigma_{Ж_1Ж_2} + S_{пов} \sigma_{ГЖ_2} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} \sigma_{Ж_1Ж_2} + 5 \cdot 10^{-3} \cdot 21,78 \cdot 10^{-3} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} \sigma_{Ж_1Ж_2} + 108,9 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

4. Выразить изменение поверхностной энергии системы после растекания капли октана:

$$\begin{aligned} \Delta E_{пов} &= E_2 - E_1 = 5 \cdot 10^{-3} \sigma_{Ж_1Ж_2} + 108,9 \cdot 10^{-6} - \\ &- 5 \cdot 10^{-3} \sigma_{ГЖ_1} + 6,84 \cdot 10^{-6} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} (\sigma_{Ж_1Ж_2} - \sigma_{ГЖ_1}) + 102,06 \cdot 10^{-6} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} (\sigma_{ГЖ_2} - W_a) + 102,06 \cdot 10^{-6} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} (21,78 \cdot 10^{-3} - 43,53 \cdot 10^{-3}) + 102,06 \cdot 10^{-6} = -6,69 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

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

Пример 3. Частично гидрофильное твёрдое 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. 3. Требуется определить длину ребра куба d (мм), исходя из перечисленных ниже условий: поверхностное натяжение $\sigma_{гж} = 73 \cdot 10^{-3}$ н/м; плотность воды $d_{ж} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность твёрдого $d_{т} = 7 \cdot 10^3$ кг/м³; краевой угол смачивания $\theta = 45^\circ$; гидростатическим давлением слоя воды высотой h на нижнюю грань твёрдого можно пренебречь.

Решение. 1. Максимальный размер плавающей твёрдой границы найти из условия равновесия всех сил, действующих на частицу, по направлению её отрыва от плоской поверхности «вода – воздух», т.е. по вертикали:

– силы тяжести частицы:

$$F_T = Vgd_t = d^3 \cdot 9,81 \cdot 7 \cdot 10^3 = 68,67 \cdot 10^3 d^3 \text{ (Н)},$$

где $V = d^3$ – объём частицы, $g = 9,81$ м/с²;

– силы давления на (без учёта высотой h):

$$F_r = Vgd_{ж} =$$

– сила, поверхностного «вода-воздух»:

$$F_{пн} = 4d \cdot 73 \cdot 10^{-3} \sin 45^\circ =$$

где $P = 4d$ –

2. Из

действующих по

частицы: $F_{пн} + F_r =$

значение длины

кубической

$$204,4 \cdot 10^{-3} d +$$

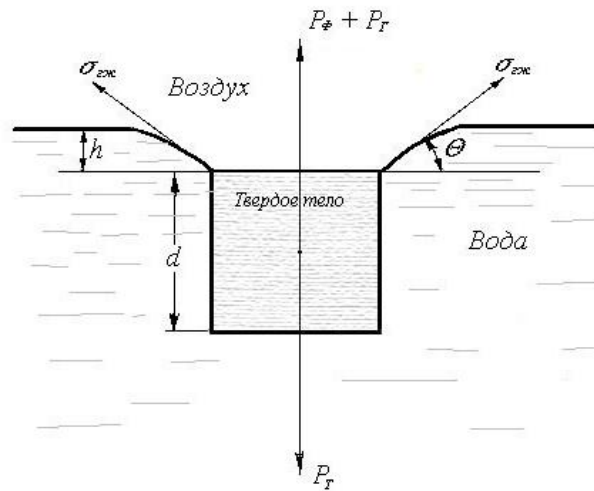


Рис. 3. Условие плавания гидрофильного

гидростатического нижнюю грань частицы давления слоя воды

$$9,81 \cdot 10^3 d^3 \text{ (Н)};$$

обусловленная наличием натяжения на границе

$$P\sigma_{гж}\sin\theta =$$

$$204,4 \cdot 10^{-3} d \text{ (Н)},$$

периметр смачивания.

условия равновесия сил,

направлению отрыва

F_T , найти искомое

ребра частицы

формы:

$$9,81 \cdot 10^3 d^3 = 68,67 \cdot 10^3 d^3;$$

$$d = \sqrt{\frac{204,4 \cdot 10^{-3}}{(68,67 - 9,81) \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{3,47 \cdot 10^{-6}} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

Пример 4. В воду вертикально погружена часть капиллярной трубки, выполненной из частично гидрофильного твёрдого тела ($\theta < 90^\circ$). Высота поднятия воды в капилляре $h = 1,5$ см (рис. 4). Определить величину капиллярного давления, если плотность воды $d(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, а плотностью воздуха можно пренебречь.

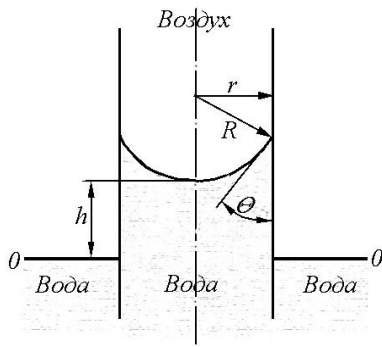


Рис. 4. Равновесное состояние капиллярного поднятия жидкости:
 r – радиус капилляра, R – радиус кривизны мениска в капилляре,

Решение. Метод 1. На уровне "0", отвечающем плоской поверхности, давление в контактирующих фазах одинаково и равно P_0 как внутри, так и снаружи капиллярной трубки. На уровне мениска « h » давление со стороны водной фазы ($P_{\text{водн.}}$) меньше, чем со стороны воздушной фазы ($P_{\text{возд.}}$), т.к. давление в фазе со стороны выпуклой поверхности раздела меньше, чем давление в фазе со стороны вогнутой поверхности раздела. Таким образом, капиллярное давление $\Delta P = P_{\text{возд.}} - P_{\text{водн.}}$.

На нулевом уровне в водной фазе внутри капилляра давление P_0 должно быть уравновешено гидростатическим давлением столба воды высотой h (P_Γ) и давлением воды в капилляре $P_{\text{воды}}$:

$$P_0 = P_\Gamma + P_{\text{воды}};$$

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

где m – масса воды в капилляре, S – площадь сечения капилляра, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$.

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:

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

Метод 2. Так как радиус кривизны R сферической поверхности, проведенный из точки пересечения касательной к этой поверхности, перпендикулярен касательной, то в соответствии с геометрическим построением (рис. 4) $\cos\theta = r/R$.

Подставив полученное выражение для $\cos\theta$ и уравнение Лапласа-Юнга $\Delta P = 2\sigma/R$ в формулу Жюрена $h = \frac{2\sigma_{\text{ГЖ}} \cos\theta}{rg(d_{\text{ж}} - d_{\text{г}})}$, и пренебрегая плотностью воздуха $d_{\text{г}}$, получим:

$$h = \frac{2\sigma_{\text{ГЖ}} \cos\theta}{rg(d_{\text{ж}} - d_{\text{г}})} = \frac{2\sigma_{\text{ГЖ}}r}{rgd_{\text{H}_2\text{O}}R} = \frac{\Delta P}{gd_{\text{H}_2\text{O}}},$$

следовательно

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

Пример 5. Вертикально установленная капиллярная трубка с внутренним диаметром $3 \cdot 10^2 \text{ мкм}$ нижним концом погружена в воду на глубину $h = 3 \text{ см}$, 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 натяжение $\sigma_{\text{Гж}} = 72 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, плотность воды $d_{\text{ж}} = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а плотностью воздуха ($d_{\text{г}}$) 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:

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

Задачи для решения

21. 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.). Удельная поверхностная энергия на границе «мыльная жидкость – воздух» $\sigma_{\text{Гж}} = 32,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а длина подвижной стороны рамки равна 5 см. Какую внешнюю силу надо приложить к этой стороне, чтобы растягивать пленку в условиях термодинамически обратимого процесса (т.е. при условии равенства движущей и противодействующей сил)?

22. В рамке Дюпре (рис. 1) заключена двухсторонняя пленка хлороформа, граничащая с воздухом. Работа когезии хлороформа равна $53,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². К подвижной стороне рамки Дюпре приложена внешняя сила, равная $4,07 \cdot 10^{-3}$ Н и растягивающая пленку внутри рамки в условиях термодинамически обратимого процесса. Какова в этих условиях должна быть длина подвижной стороны рамки Дюпре?

23. В рамке Дюпре (рис. 1) заключена двухсторонняя пленка толуола, граничащая с воздухом. Работа адгезии на границе «толуол-вода» равна $64,05 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², поверхностное натяжение воды $71,15 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а удельная поверхностная энергия на границе толуол-вода равна $34,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². 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?

24. Какова работа адгезии на границе «вода-октан», если удельная поверхностная энергия воды на границе с воздухом равна $72,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а сила, растягивающая пленку октана, заключённую в рамке Дюпре (см. рис. 1) с подвижной стороной длиной 10 см, в условиях термодинамически обратимого процесса, равна $4,36 \cdot 10^{-3}$ Н? Удельная поверхностная энергия на границе «толуол-вода» равна $34,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Удельная поверхностная энергия на границе «октан-вода» при той же температуре равна $51,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

25. В рамке Дюпре (см. рис. 1) заключена мыльная плёнка жидкости при температуре окружающей среды 20°C. Длина подвижной стороны рамки 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 плёнка-воздух» при температуре 60°C, если температурный коэффициент поверхностного натяжения равен $0,11 \cdot 10^{-3}$ Н/м·К?

26. При 10°C поверхностное натяжение воды и гексана соответственно равно $74,22 \cdot 10^{-3}$ Н/м 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.

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

28. 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.

29. При 30°C работа когезии воды и бензола на границе с воздухом составляет, соответственно, $142,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² и $66,2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а работа адгезии этих жидкостей $65,54 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Какова величина удельной поверхностной энергии на границе «вода-бензол»?

30. 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 её 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.

31. Частично гидрофильное твёрдое тело кубической формы плавает на поверхности «вода – воздух» (рис. 2). Поверхностное натяжение $\sigma_{гж} = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а работа адгезии на границе «твёрдое – вода» $W_a = 124,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Определить максимальный размер плавающей частицы (длину ребра куба), если плотность твёрдого $d_{тв} = 3,2 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды $d_{ж} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, а гидростатическим давлением слоя воды толщиной h (рис. 2) на нижнюю грань твёрдого можно пренебречь.

32. Максимальный размер частично гидрофильного твёрдого тела кубической формы (длина ребра куба), плавающего на поверхности вода – воздух (рис. 2) составляет 2,5 мм. Плотность твёрдого $d_{тв} = 5,1 \cdot 10^3$ кг/м³, а плотность воды $d_{ж} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Гидростатическим давлением слоя воды толщиной h (см. рис. 2) на нижнюю грань твёрдого можно пренебречь.

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

33. В воду вертикально погружена капиллярная трубка, выполненная из частично гидрофильного твёрдого материала. Определить высоту поднятия воды в капилляре, если плотность воды равна 10^3 кг/м³, работа когезии воды W_c составляет $147 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а радиус кривизны мениска в капилляре равен 0,5 мм (плотностью воздуха пренебречь).

34. В воду вертикально погружена капиллярная трубка, выполненная из частично гидрофильного твёрдого материала. Работа адгезии на границе «вода – материал капилляра» W_a 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. Пренебрегая плотностью воздуха, определить высоту поднятия воды в капилляре.

35. 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. Пренебрегая плотностью воздуха, определить высоту поднятия воды в капилляре.

36. В воду вертикально погружена часть капиллярной трубки, выполненной из частично гидрофильного твёрдого 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.

37. На какую высоту поднимется вода между двумя параллельными стеклянными пластинами, частично погружёнными в воду перпендикулярно её 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)?

38. На какую глубину опустится вода между двумя параллельными пластинами из парафина, частично погружёнными в воду перпендикулярно её 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)?

39. 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 величине избыточного давления в этом сосуде, равной 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 $W_c = 144 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³, а плотностью воздуха можно пренебречь.

40. На какую высоту поднимется вода в капилляре, выполненном из частично гидрофильного твёрдого 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 $W_a = 0,1387 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (плотностью воздуха по сравнению с плотностью воды можно пренебречь)?

АДСОРБЦИЯ

Краткие теоретические сведения

Сорбцией называется концентрирование какого-либо вещества в поверхностном слое в результате самопроизвольного перехода его из объёма фазы. Более плотную фазу называют сорбентом; адсорбированное вещество называют сорбат или адсорбат. Сорбционное равновесие определяется двумя процессами: притяжением молекул к поверхности под действием межмолекулярных сил и тепловым движением, стремящимся восстановить равенство концентраций в поверхностном слое и объёме фазы.

Величина адсорбции Γ (по Гиббсу) представляет собой избыток компонента в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с его количеством в равном объёме объёмной фазы:

$$\Gamma = \frac{V_s(C_s - C_v)}{s} = \frac{V(C_0 - C_v)}{s},$$

где C_V – равновесная концентрация компонента в объёме; C_0 – исходная концентрация компонента в объёме; V – объём фазы.

Адсорбцию чаще всего характеризуют зависимостью количества адсорбированного вещества a от равновесного давления (или концентрации) при постоянной температуре; графики $\Gamma = f(p)$ или $\Gamma = f(C)$ при $T = \text{const}$ называются изотермами адсорбции. Схематически вид обычных изотерм адсорбции изображен на рис. 5.

Изотерму адсорбции можно разделить на три участка. Участок I (рис. 5) называется областью Генри, т.к. при очень малых концентрациях сорбируемого вещества выполняется закон Генри:

$$\Gamma = K_{\Gamma}C,$$

где K_{Γ} – константа Генри.

Почти горизонтальный участок, соответствующий большим давлениям или концентрациям (участок III рис. 5), отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбтивом – предельная адсорбция Γ_{∞} .

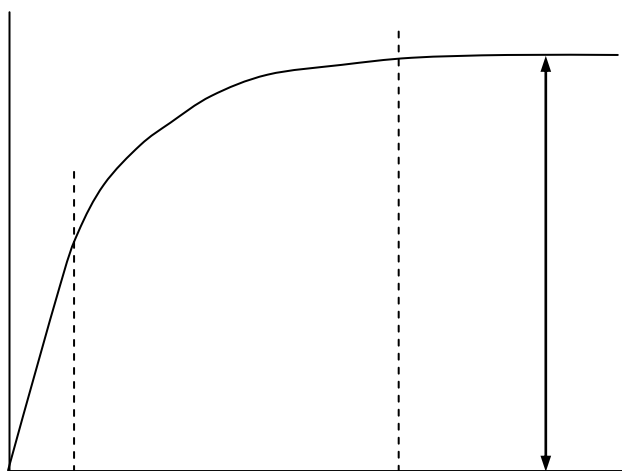


Рис. 5. Общий вид изотермы адсорбции

Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности. Математическое описание второго участка зависит от типа адсорбции и условий её проведения.

Адсорбция на границе «раствор – газ» для разбавленных растворов описывается уравнением адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T = -\frac{C}{RT} g_i$$

или уравнением адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma_i = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}.$$

По величине Γ_{∞} можно рассчитать размеры молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ): площадь поперечного сечения (посадочную площадку)

$$S_M = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A},$$

где N_A – число Авогадро;
и длину молекулы

$$l_M = \frac{\Gamma_{\infty} M_{\text{ПАВ}}}{d_{\text{ПАВ}}},$$

где $M_{\text{ПАВ}}$ – молярная масса ПАВ, $d_{\text{ПАВ}}$ – плотность раствора ПАВ.

Для нахождения производной $d\sigma/dC$, которая называется «поверхностная активность (g)» в уравнении адсорбции Гиббса, можно воспользоваться эмпирическим уравнением Б.А.Шижковского:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_i = a \ln(bC_i + 1),$$

где σ_0 и σ_i – поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора соответственно; a и b – эмпирические константы. Константа a уравнения Шишковского связана с величиной предельной адсорбции: $a = \Gamma_\infty RT$; постоянная b имеет физический смысл константы равновесия процесса адсорбции K .

Для описания процессов сорбции на твёрдой поверхности, протекающих за счет межмолекулярного взаимодействия сорбируемых частиц с твёрдой поверхностью, применяется уравнение адсорбции Ленгмюра, либо эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = Kp^{1/n}.$$

При образовании полимолекулярного адсорбционного слоя уравнения изотерм мономолекулярной адсорбции Гиббса, Фрейндлиха и Ленгмюра становятся неприемлемыми. Более универсальной является теория БЭТ (Бренауэра, Эммета, Теллера) и следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{(p/p_s)K}{(1 - p/p_s)[1 + (K' - 1)p/p_s]},$$

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

Для проверки применимости того или иного уравнения изотермы адсорбции используют линейную форму уравнения. Если экспериментально полученные данные располагаются на этой прямой, то уравнение применимо. В этом случае возможно определить входящие в уравнение изотермы постоянные.

Линейная форма уравнения Фрейндлиха определяется в логарифмических координатах $\lg \Gamma - \lg C$:

$$\lg \Gamma = \lg a + \frac{1}{n} \lg C.$$

Если при этом экспериментальные точки укладываются на прямую, то можно считать, что процесс адсорбции может быть описан уравнением адсорбции Фрейндлиха. Отрезок ординаты, отсекаемый прямой, равен $\lg a$, а тангенс угла наклона – $1/n$.

Приведение уравнения Ленгмюра к линейному виду возможно двумя способами:

$$1) \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K C}.$$

При такой записи уравнения Ленгмюра график зависимости строят в координатах $1/\Gamma - 1/C$. Свободный член полученного уравнения прямой равен $1/\Gamma_\infty$, а угловой коэффициент – $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$.

$$2) \frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K}.$$

В этом случае график зависимости строят в координатах $C/\Gamma - C$. Свободный член полученного уравнения прямой равен $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$, а угловой коэффициент – $1/\Gamma_\infty$.

Линейная форма уравнения адсорбции БЭТ:

$$\frac{p/p_s}{(1 - p/p_s)\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K'} + \frac{K' - 1}{K\Gamma_\infty} \cdot \frac{p}{p_s}.$$

Зависимость, построенная в координатах $\frac{p/p_s}{(1 - p/p_s)\Gamma} = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$, является линейной.

По величине предельной адсорбции можно дать количественную оценку удельной поверхности сорбента:

$$S_0 = \Gamma_{\infty} N_A S_M,$$

где N_A – число Авогадро; S_M – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата (для карбоновых кислот она примерно составляет $20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, для спиртов – $21,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

Примеры решения задач

Пример 1. Экспериментально полученная зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ для водного раствора гексанола при $T = 293 \text{ К}$ приведена в таблице:

C , моль/м ³	0	0,1	0,2	0,4	0,63	1,26	2,51	3,98	6,31	10,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,3	71,3	70,8	70,1	69,4	67,9	64,4	60,5	55,4	50,2

Требуется определить коэффициенты уравнения Шишковского, величину предельной адсорбции (Γ_{∞}), «посадочную площадку» молекулы гексанола (S_m) и его поверхностную активность (g).

Решение. 1. Построить график изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$.

2. Разделить график, начиная с σ_0 по оси ординат на 4-5 равных участка, $\Delta\sigma = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$

3. Определить по графику концентрации ПАВ, соответствующие выбранным значениям σ : $C_1 = 0,15$; $C_2 = 0,33$; $C_3 = 0,53$; $C_4 = 0,82 \text{ моль/м}^3$.

4. Вычислить значения K :

$$K_n = \frac{C_{n+2} - C_{n+1}}{C_{n+1} - C_n}.$$

$$K_1 = \frac{C_2 - C_1}{C_1 - C_0} = \frac{0,33 - 0,15}{0,15 - 0} = 1,2;$$

$$K_2 = \frac{C_3 - C_2}{C_2 - C_1} = \frac{0,53 - 0,33}{0,33 - 0,15} = 1,11;$$

$$K_3 = \frac{C_4 - C_3}{C_3 - C_2} = \frac{0,82 - 0,53}{0,53 - 0,33} = 1,45,$$

и найти $K_{\text{ср}}$

$$K_{\text{ср}} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} = \frac{1,2 + 1,11 + 1,45}{3} = 1,25.$$

5. Рассчитать постоянную a уравнения Шишковского:

$$a = \frac{\Delta\sigma_i}{\ln K_{\text{ср}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{\ln 1,25} = 0,022.$$

6. По уравнению $a = \Gamma_{\infty} RT$ вычислить значение предельной адсорбции:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = \frac{0,022}{8,31 \cdot 298} = 8,88 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

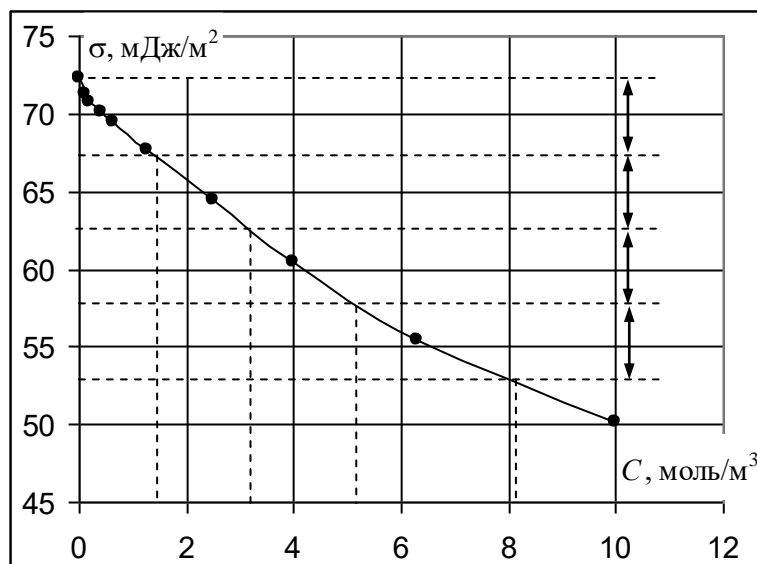


Рис. 6. Изотерма поверхностного

7. Вычислить посадочную площадку молекулы

$$S_M = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} = \frac{1}{8,88 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,87 \cdot 10^{-19} \text{ м.}$$

8. Вычислить постоянную b для каждой концентрации, *определённой графически*

$$b_n = \frac{K_{\text{cp}}^n - 1}{C_n}$$

$$b_1 = \frac{1,25 - 1}{C_1} = \frac{0,25}{0,15} = 1,67, \quad b_2 = \frac{1,25^2 - 1}{C_2} = \frac{0,56}{0,33} = 1,70,$$

$$b_3 = \frac{1,25^3 - 1}{C_3} = \frac{0,95}{0,53} = 1,80, \quad b_4 = \frac{1,25^4 - 1}{C_4} = \frac{0,95}{0,82} = 1,76$$

и найти её среднее значение, которое соответствует константе адсорбции:

$$b_{\text{cp}} = \frac{b_1 + b_2 + b_3 + b_4}{4} = \frac{1,67 + 1,70 + 1,80 + 1,76}{4} = 1,73 = K.$$

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

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

Пример 2. Рассчитать постоянные уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ K и Γ_∞ , 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 экспериментальных данных, приведённых в следующей таблице:

P/P_s	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
Γ , ммоль/кг	14,9	34,8	47,2	56,8	66,3	79,3	101,0

Решение. 1. Рассчитать абсциссу p/p_s и ординату $\frac{p/p_s}{(1-p/p_s)\Gamma}$ уравнения изотермы адсорбции БЭТ в линейной форме:

p/p_s	0,02	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
$\frac{p/p_s}{(1-p/p_s)}\Gamma$, кг/моль	1,65	2,50	3,45	4,40	5,47	6,79	8,43

и построить график зависимости (рис. 7).

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

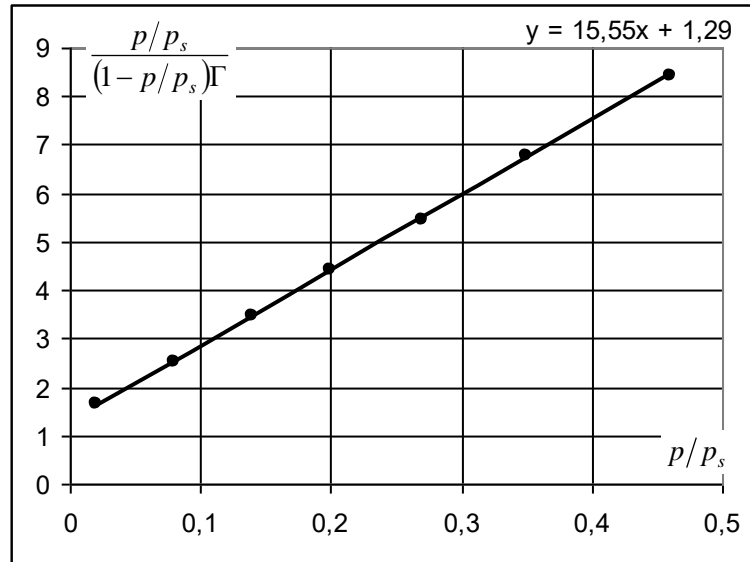


Рис. 7. Проверка применимости уравнения БЭТ и определение

2. Из рис. 7 следует, что $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K'} = 1,29$ кг/моль. Угловой коэффициент прямой $\frac{K' - 1}{K' \Gamma_{\infty}} = 15,55$ кг/моль.

3. Решая систему из двух уравнений относительно Γ_{∞} и K' , получим значение константы $K' = 13,41$ и $\Gamma_{\infty} = 0,06$ моль/кг.

4. По величине $\Gamma_{\infty} = 0,06$ моль/кг рассчитывают удельную поверхность адсорбента по выражению:

$$S_{уд.} = S_m \Gamma_{\infty} N_A = 49 \cdot 10^{-20} \cdot 0,06 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 17,7 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Задачи для решения

41. Экспериментально полученные данные зависимости поверхностного натяжения водного раствора нонановой кислоты при температуре 293 К от его концентрации приведены в следующей таблице:

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

Определить величину предельной адсорбции, константу равновесия процесса адсорбции, «посадочную площадку» молекулы кислоты и поверхностную активность.

42. Построить зависимость $\sigma = f(C)$ для адсорбции лаурата калия ($C_{12}H_{23}O_2K$) 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 величину предельной адсорбции, константу равновесия процесса адсорбции, «посадочную площадку» молекулы лаурата калия.

43. 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
Γ , моль/кг	0,208	0,618	1,50	2,08	2,88

Определить постоянные уравнения (Γ_∞ и K) и процентную концентрацию ацетона в угле при насыщении. Формула ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

44. 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
Γ , моль/кг	0,03	0,058	0,07	0,087	0,092

Определить постоянные уравнения (Γ_∞ и K) и процентную концентрацию анилина в угле при насыщении.

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

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

Определить постоянные уравнения (Γ_∞ и K) и минимальное количество угля, необходимое для очистки 1 м³ бензола от бензойной кислоты, если её концентрация равна 20 мг/л. Формула бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

46. Определить постоянные K и Γ_∞ уравнения изотермы адсорбции БЭТ, а также удельную поверхность адсорбента при адсорбции на нем газообразного азота, «посадочная площадка» одной молекулы которого (S_m), равна $16,2 \cdot 10^{-20}$ м². Ниже приведены экспериментальные данные, необходимые для выполнения расчетов.

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

47. Используя изотерму адсорбции БЭТ, определить удельную поверхность адсорбента при адсорбции на нем паров бензола, «посадочная площадка» молекулы которого $S_m = 16,2 \cdot 10^{-20}$ м². Расчёт выполнить с использованием следующих экспериментальных данных:

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

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

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

Используя теорию БЭТ, определить величину адсорбции паров бензола при значении $p/p_s = 0,3$.

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

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

Используя теорию БЭТ, определить величину адсорбции азота при значении $p/p_s = 0,18$.

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

p/p_s	0,06	0,12	0,20	0,30
Γ , моль/кг	0,40	0,55	0,68	0,83

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

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Краткие теоретические сведения

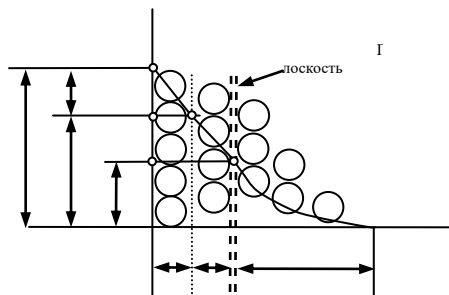


Рис. 8. Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала ДЭС.

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 избирательной адсорбции ионов или в результате 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.

Первый слой состоит из потенциалопределяющих ионов – тех ионов, которые создают заряд поверхности σ_0 . Потенциалопределяющие ионы удерживаются на поверхности за счёт сил хемосорбции. К потенциалопределяющим ионам за счёт сил электростатического взаимодействия из раствора притягиваются противоположные ионы, которые создают слой II и слой III.

Слой II называется плотным слоем (слоем Штерна, слоем Гельмгольца). Внутри плотного слоя противоположные ионы распределены равномерно. Плотный слой обычно имеет толщину порядка диаметра гидратированного иона d . Ионы плотного слоя примыкают к заряженной поверхности и связаны с ней двумя видами сил: адсорбционными и электростатическими. При движении коллоидной частицы в дисперсионной среде плотный слой остаётся связанным с дисперсионной частицей. Эту часть ДЭС можно рассматривать, как плоский конденсатор, потенциал которого с увеличением расстояния от поверхности снижается линейно.

Слой III называется диффузным (или слоем Гуи). Толщина диффузного слоя δ существенно больше (может больше 10 нм) и сильно зависит от концентрации электролитов. При высоких концентрациях электролитов или при введении многозарядных ионов толщина δ мала и стремится к нулю. В пределе $\delta = 0$ и частица не заряжена. В этом случае, противоположные ионы адсорбционного слоя полностью компенсируют поверхностный заряд ядра. В результате достигается так называемое изоэлектрическое состояние, часто сопровождающиеся потерей агрегативной устойчивости системы.

В слое Гуи ионы распределены неравномерно и связаны только за счёт сил электростатического взаимодействия. По теории Гуи-Чепмена противоположные ионы диффузной части ДЭС распределяются в поле поверхностного потенциала в соответствии с законом Больцмана. Потенциал в диффузной части слоя снижается с расстоянием по экспоненте. При перемещении коллоидной частицы в дисперсионной среде ионы диффузного слоя могут отрываться. При отрыве ионов диффузного слоя возникает электрокинетический или ζ -потенциал. Гипотетическая поверхность отрыва ионов диффузного слоя называется плоскостью скольжения.

Под действием электрического поля могут двигаться: дисперсная фаза относительно дисперсионной среды (электрофорез) или дисперсионная среда относительно дисперсионной фазы (электроосмос). Механическое движение дисперсионной фазы относительно дисперсионной среды (седиментация) вызывает возникновение электрической разности потенциалов (потенциал седиментации). Если электрическая разность потенциалов возникает при движении дисперсионной среды относительно дисперсионной фазы, то такое явление называют потенциалом протекания.

Линейная скорость взаимного перемещения фаз под действием электрического поля определяется уравнением Гельмгольца-Смолуховского:

$$u = \frac{\varepsilon \zeta H}{4\pi\eta},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды; ζ – электрокинетический потенциал; η – вязкость дисперсионной среды; H – напряженность электрического поля,

$$H = E/L,$$

где E – разность потенциалов, В; L – расстояние между электродами, м.

При изучении явления электрофореза вместо линейной скорости используют понятие электрофоретической подвижности

$$u_{\text{эф}} = \frac{u}{H} = \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta}.$$

Значение электрокинетического потенциала по данным о протекании электрофореза можно рассчитать по уравнению:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H} \cdot 9 \cdot 10^4 = \frac{4\pi\eta l}{\varepsilon H \tau} \cdot 9 \cdot 10^4, \text{ В},$$

где η – вязкость среды, П; u – линейная скорость, см/с; H – напряженность электрического поля, В/см; ε – диэлектрическая проницаемость среды; l – сдвиг границы золь – контактная жидкость, см; τ – время, с.

По экспериментальным данным о протекании электроосмоса величину электрокинетического потенциала определяют через объёмную скорость:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta \chi v}{\varepsilon I} \cdot 9 \cdot 10^4, \text{ В},$$

где χ – удельная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$; v – объёмная скорость, $\text{см}^3/\text{с}$; I – сила тока, А.

Для определения дзета-потенциала можно воспользоваться также измерением потенциала протекания E_T . Для капилляров цилиндрической формы электрокинетический потенциал равен

$$\zeta = \frac{4\pi\eta \chi E_T}{\varepsilon p} \cdot 6,75 \cdot 10^8 \text{ В},$$

где η – вязкость среды, П; χ – удельная электропроводность жидкости, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$; E_T – потенциал протекания, В; ε – диэлектрическая постоянная; p – давление, под которым проталкивается жидкость, мм рт. ст.

Примеры решения задач

Пример 1. Определить величину и знак дзета-потенциала суспензии кварца в воде ($\varepsilon = 81$, вязкость 0,01 П), если смещение границы при электрофорезе в сторону анода за 20 мин составило 5 см при напряжённости электрического поля 10 В/см.

Решение. Величина электрокинетического потенциала может быть вычислена по уравнению

$$\zeta = \frac{4\pi\eta l}{\varepsilon H \tau} \cdot 9 \cdot 10^4 = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 5}{81 \cdot 10 \cdot 20 \cdot 60} \cdot 9 \cdot 10^4 = 0,058 \text{ В}.$$

Знак заряда отрицательный, т.к. частицы перемещаются к аноду.

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

Решение. Задача решается подстановкой данных в уравнение

$$\zeta = \frac{4\pi\eta \chi E_T}{\varepsilon p} \cdot 6,75 \cdot 10^8 = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17}{81 \cdot 100} \cdot 6,75 \cdot 10^8 = 0,0356 \text{ В}.$$

Задачи для решения

51. Вычислить электрокинетический потенциал суспензии глины в воде ($\varepsilon = 81$, вязкость 0,01 П), если при напряжённости электрического поля 10 В/см и температуре 15°C жидкость в капилляре за 50 с переместилась на 0,83 мм.

52. Вычислить электрокинетический потенциал суспензии сульфида мышьяка (III) в воде ($\varepsilon = 81$, вязкость 0,01 П), если при разности потенциалов между электродами 240 В частицы дисперсной фазы за 10 мин переместились на 14,4 мм. Расстояние между электродами равно 30 см.

53. Скорость электрофореза суспензии гидроксида железа (III) в воде ($\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П) при напряженности электрического поля 3,19 В/см составляет $14,7 \cdot 10^{-4}$ см/с. Вычислить величину дзета-потенциала.

54. Граница раздела «фаза-среда» суспензии лимонита в воде ($\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П) за 10 мин переместилась на 12 мм при напряженности электрического поля 500 В/м. Вычислить величину электрокинетического потенциала.

55. Граница раздела «фаза-среда» в гидрозолье $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П) за 15 мин переместилась на 20 мм при расстоянии между электродами 22 см и разности потенциалов 200 В. Вычислить величину электрокинетического потенциала.

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

57. Вычислить потенциал протекания, если электрокинетический потенциал на границе «кварц – раствор NaCl в воде» равен 80 мВ, $\eta = 0,01$ П, $\chi = 2,1 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹, $\varepsilon = 81$, давление 100 мм рт.ст.

58. Какова должна быть величина давления, чтобы потенциал протекания для суспензии кварца в водном растворе хлорида калия ($\chi = 8,0 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹, $\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П), составлял 50 мВ? Электрокинетический потенциал равен 60 мВ.

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

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

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Краткие теоретические сведения

Различают кинетическую и агрегативную устойчивость дисперсных систем.

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 их укрупнению путём 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.

Лиофильные (гидрофильные) коллоидные растворы (например, растворы высокомолекулярных соединений, ВМФ) являются термодинамически и агрегативно устойчивыми.

Основным свойством лиофобных дисперсных систем является их термодинамическая неустойчивость, неравновесность, связанная с большим запасом избыточной свободной энергии на высокоразвитой поверхности раздела фаз. Поэтому в таких системах самопроизвольно протекает процесс слипания дисперсной фазы – коагуляция.

Коагуляция лиофобных коллоидно-дисперсных систем чаще всего вызывается электролитами. Коагуляцию вызывают ионы, противоположные по знаку заряду коллоидных частиц.

Минимальная концентрация электролита, начиная с которой за определённый промежуток времени в коллоидном растворе наблюдается видимый эффект коагуляции (изменение цвета,

реакций второго порядка. В этом случае «период полукоагуляции», т.е. время, по истечении которого число частиц дисперсной фазы уменьшается в два раза, определяется уравнением

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

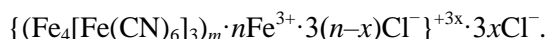
где n_0 – исходное число частиц дисперсной фазы; K – постоянная, зависящая от вязкости среды η и температуры, и не зависящая от размера частиц; N_A – число Авогадро.

Примеры решения задач

Пример 1. Коллоидный раствор берлинской лазури, применяемой в качестве красителя, получается по следующей реакции обмена: $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$. 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. 1. В обоих случаях ядро коллоидной частицы золя состоит из агрегата молекул $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

2. 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.

3. 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 потенциалоопределяющих 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:



Заряд гранулы отрицательный.

Пример 2. 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 $C_{\text{кр}} = \frac{C_{\text{эл}}V_{\text{эл}}}{V_{\Sigma}}$, вычисляем пороги коагуляции золя указанными электролитами:

$$C_{\text{кр}}(\text{KCl}) = \frac{C_{\text{KCl}}V_{\text{KCl}}}{V_{\Sigma}} = \frac{1 \cdot 1,05}{10 + 1,05} = 0,095 \text{ экв/л.}$$

$$C_{\text{кр}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,01 \cdot 6,25}{10 + 6,25} = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ экв/л.}$$

$$C_{\text{кр}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}V_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,001 \cdot 3,7}{10 + 3,7} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ экв/л.}$$

Так как величина порога коагуляции золя получилась разной, его коагуляцию вызывают ионы разного заряда, в нашем случае отрицательные. Коагулирующая способность

$$P(\text{KCl}) = 1/0,095 = 10,526;$$

$$P(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/0,00385 = 260;$$

$$P(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1/0,00027 = 3704.$$

Отношение этих величин равно 1:24,7:352, что свидетельствует либо о погрешностях при проведении эксперимента, либо о плохой применимости правила шестой степени в данном конкретном случае.

Пример 3. Период полукоагуляции суспензии глины с исходным числом её частиц в 1 м^3 $5,0 \cdot 10^{14}$ равен 330 с. Сколько времени понадобится для уменьшения числа частиц глины в два раза, если их исходная концентрация в 1 м^3 равна $2 \cdot 10^{13}$?

Решение. Пользуясь уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{Kn_0},$$

следует вначале вычислить величину постоянной K:

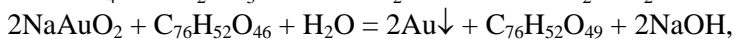
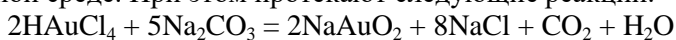
$$K = \frac{1}{n_0 \tau_{1/2}} = \frac{1}{5 \cdot 10^{14} \cdot 330} = 6,06 \cdot 10^{-18},$$

а затем период полукоагуляции суспензии с более низкой концентрацией частиц:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{6,06 \cdot 10^{-18} \cdot 2 \cdot 10^{13}} = 8,25 \cdot 10^3 \text{ с.}$$

Задачи для решения

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



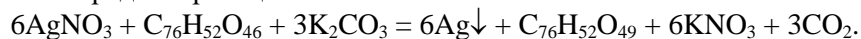
где $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ – танин, $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49}$ – флобафен.

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

62. Золь BaSO_4 получен смешением 20 мл 0,01 н. раствора BaCl_2 и 30 мл раствора Na_2SO_4 концентрацией 0,1 %. Написать формулу мицеллы.

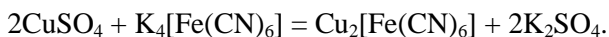
63. Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ получен прибавлением разбавленного раствора едкого натра к раствору соли алюминия и промыт водой. Равновесная водная фаза имеет $\text{pH} = 9,8$. Написать формулу мицеллы, если pH изоэлектрического состояния 8,1.

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 ДЭС образуют ионы HCO_3^- , адсорбирующиеся на частицах серебра.

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 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

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

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

68. Гидрозо́ль AgBr получен смешиванием равных объёмов растворов 0,008 н. KBr и 0,01 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?

69. Гидрозо́ль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом пептизации, т.е. действием на свежесозда́нный 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?

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?

71. Золь сульфата бария получен смешением равных объёмов 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.

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?

73. Золь иодида серебра получен в результате добавления 5 мл раствора нитрата серебра концентрацией 0,26 % 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?

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

75. Для явной коагуляции 50 мл гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ потребовались следующие объемы растворов электролитов: 5,3 мл 1 н. раствора KCl , 31,5 мл 0,01 н. раствора Na_2SO_4 , 18,7 мл 0,001 н. раствора Na_3PO_4 . Вычислить пороги коагуляции и определить знак заряда коллоидных частиц. Проверить справедливость правила Дерягина. (В скобках указаны концентрации растворов в г-экв/л).

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.

77. Пороги коагуляции золя гидроксида алюминия различными электролитами приведены в следующей таблице:

Электролит	KCl	KNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
$C_{\text{кр}} \cdot 10^3$ н.	256	260	6,0	7,0	0,067

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

78. Пороги коагуляции золя хлорида серебра различными электролитами приведены в следующей таблице:

Электролит	NaCl	KNO_3	MgCl_2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
$C_{\text{кр}} \cdot 10^3$ н.	50	51	0,72	0,80	0,095

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

79. Золь иодида серебра получен смешением равных объемов йодида калия и нитрата серебра. Пороги коагуляции этого золя различными электролитами приведены в следующей таблице:

Электролит	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Na_3PO_4	NaCl	MgCl_2	AlCl_3	Na_2SO_4
$C_{\text{кр}} \cdot 10^3$ н.	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. Сопласуются ли опытные данные с правилом Дерягина?

80. Период полукоагуляции суспензии глины с исходным числом её частиц в 1 м^3 $5,0 \cdot 10^{14}$ равен 330 с. Сколько времени понадобится для уменьшения числа частиц глины в два раза, если их исходное число в 1 м^3 равна $2 \cdot 10^{15}$?

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Краткие теоретические сведения

Кинетика изучает скорости и механизмы химических превращений. Скоростью реакции по данному компоненту называют изменение числа молей dn_i этого компонента в единицу времени dt отнесенное для реакций, протекающих в объеме (или гомогенных), к единице объема V

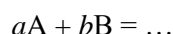
$$w = \frac{dn_i}{v_i V dt} = \frac{dC_i}{dt},$$

где dC_i – изменение концентрации вещества при условии $V = \text{const}$; v_i – стехиометрический коэффициент, для исходных веществ $v_i < 0$, а для продуктов реакции $v_i > 0$.

Для реакций, протекающих на поверхности (гетерогенных), к единице поверхности S скорость реакции описывается уравнением:

$$w = \frac{dn_i}{v_i S dt}.$$

Скорость реакции зависит от исходной концентрации реагентов, температуры, удельной поверхности, наличия катализаторов, примесей и т.д. Зависимость скорости процесса от концентрации реагирующих веществ описывается кинетическим уравнением или уравнением баланса масс. Для гипотетической реакции



кинетическое уравнение запишется следующим образом:

$$w = k C_A^{n_1} C_B^{n_2},$$

Где k – константа скорости реакции, по физическому смыслу равная скорости реакции при единичных молярных концентрациях реагирующих веществ; величина k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но показывает зависимость скорости реакции от температуры.

Показатели степени n_1 и n_2 являются порядком реакции по компонентам А и В соответственно. Если реакция протекает в одну стадию, т.е. является элементарной, то значения n_1 и n_2 совпадают с коэффициентами реакции и понятие «порядок реакции» можно заменить понятием «молекулярность реакции», и тогда сумма значений n_1 и n_2 показывает, сколько частиц должны одновременно столкнуться для совершения акта химической реакции. Обычно молекулярность реакции не превышает 3. Однако чаще всего химическая реакция представляет собой сложный многостадийный процесс. В этом случае порядок реакции определяют из эксперимента путем математической обработки зависимости $C_i = f(t)$ и величина порядка реакции ($n_{\Sigma} = n_1 + n_2$) не обязательно представляет собой целое число. Чаще всего реакции, подчиняющиеся простым кинетическим уравнениям, бывают первого, второго или третьего (очень редко) порядков.

Порядок реакции можно установить, например, графически. Для этого из эксперимента получают зависимость концентрации вещества от времени, затем по экспериментальным данным строят зависимости: для первого порядка – $\ln C = f(t)$, для второго порядка – $1/C = f(t)$, для третьего порядка – $1/C^2 = f(t)$ и отмечают, какой из графиков будет представлять собой прямолинейную зависимость. Прямолинейная зависимость указывает на соответствующий порядок реакции.

Порядок и константа скорости реакции связаны между собой несложными соотношениями.

Для реакции первого порядка

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t},$$

второго порядка

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right),$$

третьего порядка

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2} \right).$$

Установление значения порядка и константы скорости реакции методом подстановки заключается в подстановке экспериментальных данных зависимости $c = f(t)$ в соответствующее кинетическое уравнение. В результате расчетов в одном из вариантов должно получаться (в пределах допустимых ошибок) постоянное значение константы скорости реакции.

Таким образом, зная порядок реакции, можно определить ее константу скорости и, в итоге, установить кинетическое уравнение данного химического процесса. Зная формулу кинетического уравнения, можно выполнять математическое моделирование данного процесса с целью определить оптимальные условия проведения той или иной технологической операции.

Скорость реакции резко зависит от температуры. Известно эмпирическое правило Вант-Гоффа: «При увеличении температуры на 10 К скорость химических реакций возрастает в 2–4 раза»:

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T} \cong 2 - 4,$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции.

В 1889 г. знаменитый шведский химик Аррениус вывел из опытных данных уравнение, связывающее константу скорости с температурой и энергией активации. Позднее это уравнение получило теоретическое обоснование. Согласно Аррениусу, константа скорости находится в экспоненциальной зависимости от температуры:

$$k = k_{\max} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

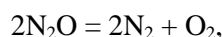
где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); k_{\max} – предэкспоненциальный фактор, имеющий смысл максимально возможного значения константы скорости при нулевой энергии активации или бесконечно высокой температуре, когда все столкновения молекул реагентов становятся активными. Уравнение Аррениуса используют чаще в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_{\max} - E_a/RT,$$

согласно которой графическая зависимость $\ln k = f(T^{-1})$ является прямолинейной. Ее строят по опытным данным. Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции прямой, равен $\ln k_{\max}$. Угловым коэффициентом равен $-E_a/R$. Определив параметры уравнения Аррениуса, можно рассчитать скорость реакции при любой заданной температуре.

Примеры решения задач

При термическом разложении оксида азота (I), протекающем по реакции



была получена следующая экспериментальная зависимость концентрации от времени:

$t, \text{с}$	0	5	10	15	20
$C(\text{N}_2\text{O}), \text{моль/л}$	0,0225	0,0132	0,0093	0,0072	0,0059

Определить порядок и константу скорости данного процесса.

Решение. I. Применение метода подстановок.

1. Предположив, что реакция идет по первому порядку, по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$$

вычислить значения константы скорости для различных моментов времени:

$$k_5 = \frac{1}{5} \ln \frac{0,0225}{0,0132} = 0,107 \text{ с}^{-1};$$

$$k_{10} = \frac{1}{10} \ln \frac{0,0225}{0,0093} = 0,088 \text{ с}^{-1};$$

$$k_{15} = \frac{1}{15} \ln \frac{0,0225}{0,0072} = 0,076 \text{ с}^{-1};$$

$$k_{20} = \frac{1}{20} \ln \frac{0,0225}{0,0059} = 0,067 \text{ с}^{-1}.$$

Очевидно, что значения константы скорости реакции, вычисленные в предположении первого порядка реакции, не совпадают между собой, следовательно, модель первого порядка не применима.

2. Предположив, что реакция идет по второму порядку, по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right)$$

вычислить значения константы скорости для различных моментов времени:

$$k_5 = \frac{1}{5} \left(\frac{1}{0,0132} - \frac{1}{0,0225} \right) = 6,26 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$k_{10} = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{0,0093} - \frac{1}{0,0225} \right) = 6,31 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$k_{15} = \frac{1}{15} \left(\frac{1}{0,0072} - \frac{1}{0,0225} \right) = 6,30 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$k_{20} = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0,0059} - \frac{1}{0,0225} \right) = 6,26 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

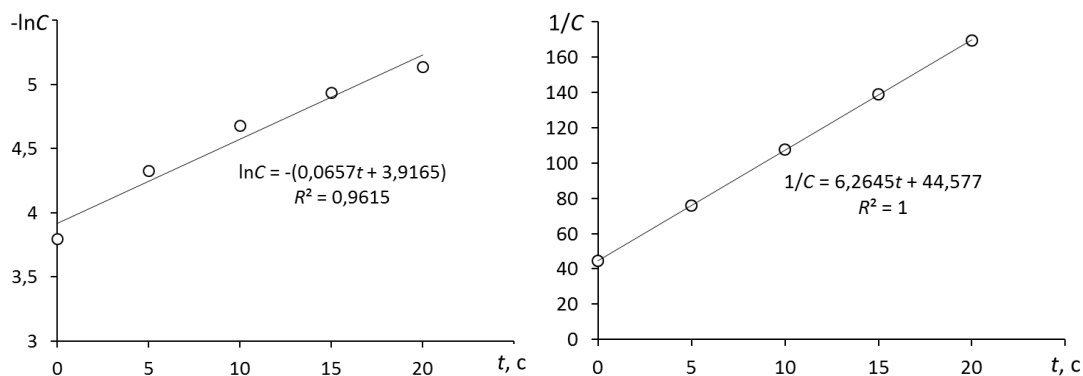
Незначительные расхождения в значениях константы скорости процесса указывают на справедливость выбранной модели второго порядка реакции.

3. Вычислить среднее значение константы скорости реакции

$$k_{cp} = \frac{k_5 + k_{10} + k_{15} + k_{20}}{4} = \frac{6,26 + 6,31 + 6,30 + 6,26}{4} = 6,28 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

II. Применение графического метода.

1. Построить графики зависимости $\ln C = f(t)$ и $1/C = f(t)$:



Линейный характер имеет зависимость $1/C = f(t)$, следовательно, реакция идет по второму порядку. Угловой коэффициент соответствует значению константы скорости процесса.

Пример 3. Константа скорости реакции образования бромоводорода $H_2 + Br_2 = 2HBr$ при 497,2 К составляет $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а при 574,5 К она равна $8,56 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Определить энергию активации, константу скорости реакции при температуре 483,2 К.

Решение. 1. Рассчитать энергию активации данной реакции:

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow E_a &= R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \\ &= 8,31 \cdot \frac{574,5 \cdot 497,2}{574,5 - 497,2} \cdot \ln \frac{8,56 \cdot 10^{-2}}{3,6 \cdot 10^{-4}} = 168,01 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

2. Вычислить константу скорости реакции при 483,2 К:

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_3}} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 T_3} \right) \Rightarrow \ln k_{T_3} = \ln k_{T_2} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 T_3} \right) = \\ &= \ln(3,6 \cdot 10^{-4}) - \frac{168,01 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{497,2 - 483,2}{497,2 \cdot 483,2} \right) = -9,11; \\ k_{T_3} &= e^{\ln k_{T_3}} = e^{-9,11} = 1,11 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Задачи для решения

81. Пероксид водорода в водном растворе разлагается по уравнению: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Определить порядок и константу скорости реакции по следующим данным:

t , мин	0	5	10	15
$C(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л	0,0177	0,0136	0,0111	0,0091
t , мин	20	30	40	
$C(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л	0,0071	0,0044	0,0028	

82. Определить порядок и константу скорости реакции, если концентрация реагента изменяется во времени следующим образом:

t , с	0	200	400	600	800
C , моль/л	1,64	1,247	1,024	0,843	0,726

83. Определите порядок и константу скорости реакции димеризации бутадиена в газовой фазе по данным об изменении общего давления в системе:

t , мин	0	3,35	6,12	10,08	14,30	20,78	29,18
$P \cdot 10^3$, Па	84,2	82,4	80,9	78,9	76,8	74,2	71,4

84. Для реакции омыления метилацетата эквивалентным количеством щелочи получены следующие результаты:

t , мин	0	3	5	10	15	25
$C_{(\text{NaOH})}$, М	0,01	0,0074	0,00634	0,00464	0,00363	0,00254

Определить порядок и константу скорости реакции.

85. Для реакции омыления метилацетата эквивалентным количеством щелочи получены следующие результаты:

t , мин	0	3	5	10	15	25
$C(\text{NaOH}) \cdot 10^3$, моль/л	10	7,4	6,34	4,64	3,63	2,54

Определить порядок и константу скорости процесса

86. В результате разложения N_2O_4 его концентрация изменялась следующим образом:

t , мин	0	184	319	526	867	1198	1877
C , М	2,33	2,08	1,91	1,67	1,36	1,11	0,72

Определить порядок и константу скорости реакции.

87. При изучении реакции окисления NO до NO_2 были получены следующие экспериментальные данные:

t , с	0	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$
$m(\text{NO})$, г	1000	1,27	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-9}$	$3,25 \cdot 10^{-12}$

Определить порядок реакции и константу скорости процесса.

88. При восстановлении оксида железа (II) по реакции

$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ давление водорода во времени менялось следующим образом:

t , мин	0	10	20	30	40
$P(\text{H}_2)$, атм.	1,2	1,13	1,10	1,09	1,08

Определить порядок реакции по водороду и константу скорости реакции.

89. При восстановлении цинка по реакции

$\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$ концентрация оксида углерода (II) во времени менялась следующим образом

t , мин	0	5	10	15	35
-----------	---	---	----	----	----

$\omega(\text{CO}), \%$	100	87	80	75	73
-------------------------	-----	----	----	----	----

Определить порядок реакции по CO и константу скорости реакции.

90. При изучении реакции $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ была получена следующая зависимость давления кислорода от времени

$t, \text{ мин}$	0	2	3	4
$P(\text{O}_2), \text{ атм}$	1,15	0,87	0,76	0,70

Определить порядок реакции по кислороду и константу скорости реакции.

91. – 100. По значениям констант скоростей реакции при двух температурах определить энергию активации и константу скорости реакции при температуре T_3 .

№ задачи	Реакция	$T_1, \text{ К}$	k_{T_1}	$T_2, \text{ К}$	k_{T_2}	$T_3, \text{ К}$
91	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2
92	$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2
93	$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2
94	$2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$	1525,0	47059	1251,4	1073	1423,2
95	$2\text{NO}_2 = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2
96	$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	456,9	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700,0	$3,1 \cdot 10^{-3}$	923,2
97	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552,2	$6,09 \cdot 10^{-3}$	593,2	$1,32 \cdot 10^{-3}$	688,2
98	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	288,2	$3,1 \cdot 10^{-4}$	313,2	$81,5 \cdot 10^{-4}$	303,2
99	$\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$	655,0	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745,0	$67,6 \cdot 10^{-2}$	698,2
100	$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	628,4	$8,09 \cdot 10^{-5}$	780,4	0,1059	976,2

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Альянс. 2004.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа. 2006.
3. Лещенко Н.Ф., Зимон А.Д. Коллоидная химия. Учебник для вузов. М.: Агар. 2006.
4. Воронин Н.Н., Липин А.Б. Коллоидная химия. Сборник задач. СПб.: Изд-во СПГГИ, 2002.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Ред. Равдель А.А., Пономарева А.М. Изд. 10. СПб: Иван Федоров. 2003.
6. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск, 1995.
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974.
8. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 1979 .
9. Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовых технологий. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2007.
10. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 1990.

СОДЕРЖАНИЕ

Общие требования к самостоятельной работе.....	3
Домашние задания.....	5
МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	8
Краткие теоретические сведения	8
Примеры решения задач	10
Задачи для решения.....	11
ТЕРМОДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	12
Краткие теоретические сведения	12
Примеры решения задач	14
Задачи для решения.....	16
АДСОРБЦИЯ	18
Краткие теоретические сведения	18
Примеры решения задач	21
Задачи для решения.....	23
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ	25
Краткие теоретические сведения	25
Примеры решения задач	26
Задачи для решения.....	27
УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	27
Краткие теоретические сведения	27
Примеры решения задач	29
Задачи для решения.....	30
РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	32
Краткие теоретические сведения	32
Примеры решения задач	33
Задачи для решения.....	36
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ	38
СОДЕРЖАНИЕ	39