

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна»

Е. И. Зайцева С. Ф. Гребенников Р. И. Ибрагимова

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.  
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ  
И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

Санкт-Петербург

2015

УДК 541.18  
ББК 24.6  
318

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор Дирекции научно-технологических исследований ЗАО «Полиметалл Инжиниринг»

*Н. В. Воробьев-Десятовский;*

доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

*И. И. Шамолина*

**Зайцева, Е. И.**

318

Коллоидная химия. Дисперсные системы и поверхностные явления: учеб. пособие / Е. И. Зайцева, С. Ф. Гребенников, Р. И. Ибрагимова. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2015. – 125 с.

ISBN 978-5-7937-1155-5

Изложены программа, даны рекомендации по изучению теоретического материала, кратко изложены обоснования поверхностных явлений и коллоидно-химических закономерностей, протекающих в дисперсных системах. Приведены контрольные вопросы, примеры решения расчетных заданий и задания для выполнения контрольной работы. Даны описание и рекомендации по выполнению и оформлению лабораторных работ.

Учебное пособие соответствует ФГОС по коллоидной химии, предназначено для студентов заочной формы обучения по направлениям подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Инженерная защита окружающей среды».

УДК 541.18  
ББК 24.6

ISBN 978-5-7937-1155-5

© ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2015  
© Зайцева Е. И., 2015  
© Гребенников С. Ф., 2015  
© Ибрагимова Р. И., 2015

## ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные системы и процессы, обусловленные дисперсным состоянием, составляют содержание дисциплины «Коллоидная химия».

В различных областях промышленности в диспергированном виде используется сырьё; большая часть готовой продукции представляет собой дисперсную систему (эмульсии, суспензии, пены, порошки, композиционные материалы, волокно, аэрозоли и др.). Строительные материалы, многие лекарственные препараты, продукты питания, волокнистые материалы, бумага и кожа, все объекты окружающей среды: атмосфера, природные воды, почвы, горные породы – являются дисперсными системами.

Дисперсные, особенно коллоидные системы, отличаются от истинных растворов и макрофаз большим многообразием различных признаков, совокупностью замечательных своеобразных физико-химических свойств, использование которых расширяет возможности прогнозирования и изучения процессов, протекающих в природе и под воздействием деятельности человека.

Изучение таких систем представляет особый интерес при решении проблем охраны окружающей среды.

Свойства дисперсных систем и коллоидно-химические закономерности лежат в основе таких процессов, как очистка воды от примесей методом коагуляции, ионообменной адсорбции.

Очистка воздуха от твёрдых и жидких частиц примесей – это разрушение аэрозолей.

В нефтедобывающей промышленности тиксотропно–обратимые суспензии из глины используют при бурении скважин.

Электрокинетические явления нашли применение для определения мест просачивания воды через плотины, дамбы и их обезвоживания, для осушки многих материалов: древесины, торфа, концентрированных коллоидных систем.

При транспортировке нефти, бензина учитывается возможность возникновения потенциала течения, который может стать причиной самовозгорания и взрыва.

Адсорбция, смачивание, адгезия – поверхностные явления, которые протекают в процессах интенсификация добычи нефти и ее обезвоживания, в процессах обогащения полезных ископаемых

Знание природы дисперсных систем и сущности процессов, протекающих в них, необходимо для успешного решения проблемы защиты окружающей среды и других технологических задач.

Данное учебное пособие служит дополнительным материалом при изучении курса коллоидной химии студентами заочной формы обучения и включает в себя программу курса, рекомендации по освоению теоретического материала, примеры решения типовых задач, задания для контрольной работы, описание и рекомендации по экспериментальному выполнению лабораторных работ.

## ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

В соответствии с учебным планом направления 20.03.01 «Техносферная безопасность» и 18.03.02 – «Энерго– и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии, биотехнологии», профиль «Инженерная защита окружающей среды» при освоении дисциплины «Коллоидная химия» студент должен прослушать лекции, выполнить одну контрольную работу, лабораторный практикум, сдать экзамен (зачет) по курсу.

Учебное пособие содержит программу курса, рекомендации по изучению теоретического материала, решение типовых примеров по разделам, контрольные вопросы и задачи. Лабораторный практикум включает описание, рекомендации по экспериментальному выполнению и оформлению отчета.

Контрольная работа должна содержать ответы на теоретические вопросы и решения задач. Номера вопросов и задач соответствующих вариантов выбраны из общего списка контрольных заданий и представлены в таблице.

Начинать освоение дисциплины следует со знакомства с программой разделов курса, далее следует изучить и кратко **конспектировать** соответствующий материал, воспользовавшись рекомендуемыми учебниками, пособиями, справочными материалами, информационными ресурсами. Необходимо усвоить основные понятия, определения, формулировки закономерностей. Следует внимательно проанализировать формулы, знать смысл символов и обозначений. Для более эффективной подготовки рекомендуем воспользоваться перечнем контрольных вопросов – **конспектировать ответы на все вопросы. Конспект предьявляется преподавателю в период экзаменационной сессии.**

Контрольная работа выполняется в соответствии с Вашим вариантом, в отдельной тетради с полями 40 мм. Решение каждого задания (вопроса и задачи) следует начинать с новой страницы. Вопрос и условие задачи переписываются полностью.

Обратите внимание: ответы на теоретические вопросы контрольной работы должны быть конкретными и содержательными.

При решении задач следует кратко сформулировать теоретические положения, относящиеся к данному заданию, написать основные расчетные формулы и пояснить смысл величин, входящих в эти формулы.

При выполнении расчетов необходимо указать знак и размерность величин, а все вычисления проводить в системе СИ. Ход решения следует пояснить. Графические зависимости выполняются на миллиметровой бумаге или в программе EXCEL

По окончании решения напишите **ОТВЕТ** и рядом результат расчета.

В конце контрольной работы приводится список использованной литературы (автор, название, издательство, год издания) и ставится подпись с указанием даты.

Выполненная работа представляется в методический кабинет для рецензирования. Если контрольная работа не зачтена, то неверно решенные задачи исправляются студентом в этой же тетради на чистых листах. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется.

Защита выполненной и рецензированной контрольной работы осуществляется в виде собеседования. После получения зачета по контрольной работе студент приступает к выполнению лабораторных работ.

Во время лабораторного практикума студент выполняет запланированные лабораторные работы по основным разделам курса. Перед выполнением лабораторной работы студент проходит инструктаж по технике безопасности.

Следует обратить внимание на оформление лабораторной работы и анализ полученных результатов. Каждая лабораторная работа должна быть закончена краткими выводами о том, что сделано, какие методы были применены, что установлено в результате эксперимента.

К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили и защитили на собеседовании контрольную работу, получили зачет по лабораторному практикуму, имеют экзаменационный лист и зачетную книжку.

### **Выбор номера варианта контрольной работы**

Номер варианта определяют по **шифру**, которым являются **две последние цифры зачетной книжки**. Если шифр меньше или равен количеству вариантов, то номер варианта равен шифру. Если шифр больше, чем количество вариантов, то решают вариант, номер которого равен **остатку**, полученному при делении шифра на количество вариантов. Например, количество вариантов равно 31, шифр – 95, тогда при делении 95 на 31 получим остаток 2. Следовательно, номер варианта – 2.

## 1. ПРОГРАММА КУРСА

### **Дисперсные системы и поверхностные явления, основные понятия и определения**

Основные признаки дисперсных систем – гетерогенность и дисперсность. Количественные характеристики дисперсности. Универсальность дисперсного состояния вещества. Особенности коллоидного состояния вещества. Классификация дисперсных систем.

Поверхность раздела фаз. Когезионные и поверхностные силы. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение как мера энергии межфазной поверхности. Зависимость поверхностного натяжения от различных факторов.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца для внутренней удельной поверхностной энергии (полной поверхностной энергии).

Самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии и формирование поверхностного слоя.

Общая характеристика поверхностных явлений. Поверхностные явления – результат межфазного взаимодействия. Поверхностная энергия в общем уравнении 1-го и 2-го начал термодинамики. Классификация поверхностных явлений. Роль поверхностных явлений и дисперсных систем в процессах защиты атмосферы, гидросферы, литосферы.

### **Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем**

Седиментация в дисперсных системах. Связь скорости оседания частиц с их размером. Условия соблюдения закона Стокса. Основы седиментационного анализа. Седиментационный анализ полидисперсных систем. Экспериментальные методы в седиментационном анализе.

Молекулярно-кинетическая природа броуновского движения. Диффузия. Связь между средним сдвигом частиц и коэффициентом диффузии (закон Эйнштейна-Смолуховского).

Следствия из теории броуновского движения. Седиментационно-диффузионное равновесие, гипсометрический закон. Расчет и построение кривых седиментации и распределения частиц по радиусам.

### **Оптические свойства дисперсных систем**

Особенности оптических свойств дисперсных систем. Уравнение Рэлея для светорассеяния, его анализ. Поглощение света дисперсными системами и уравнение Бугера–Ламберта–Бера.

Оптические методы исследования дисперсных систем (нефелометрия, турбидиметрия). Ультрамикроскоп, определение размеров частиц в золях, поточный ультрамикроскоп.

### **Получение и стабилизация дисперсных систем**

Диспергационные методы получения термодинамически неустойчивых (лиофобных) дисперсных систем. Эффект Ребиндера. Эмульгирование. Электрораспыление.

Самопроизвольное диспергирование контактирующих макрофаз как условие получения термодинамически устойчивых (лиофильных) дисперсных систем.

Конденсационные способы получения лиофобных дисперсных систем: химические и физические методы получения коллоидных систем. Две стадии формирования новой фазы. Стабилизация коллоидных систем. Химическая конденсация. Образование, строение и формула мицеллы.

### **Термодинамика поверхностных явлений**

Виды адсорбции, количественная и графическая характеристики. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса, его анализ. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и инактивные вещества. Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Когезия и адгезия. Работа адгезии. Уравнение Дюпре. Условие растекания жидкостей. Эффект Марангони.

Смачивание. Краевой угол смачивания. Уравнение Юнга. Избирательное смачивание. Уравнение Дюпре-Юнга. Гидрофобные и гидрофильные поверхности. Особенности смачивания поверхности реальных тел. Закономерности смачивания в процессе флотации.

Капиллярные явления. Кривизна поверхности. Уравнение Лапласа. Внутреннее давление. Формула Жюрена. Уравнение капиллярной конденсации.

### **Адсорбционные равновесия**

Адсорбция газов и паров на гладкой однородной поверхности. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, уравнение изотермы адсорбции, его анализ. Уравнение Фрейндлиха.

Теория полимолекулярной адсорбции Поляни. Теория БЭТ. Нахождение констант уравнения.

Адсорбция газов и паров на пористых телах. Характеристика и классификация пористых тел. Теория капиллярной конденсации. Теория объемного заполнения микропор.

Расчет и построение изотермы адсорбции.

Адсорбция ионов. Ионообменная адсорбция. Иониты, их характеристика.

Образование и строение двойного электрического слоя. Электрокинетические явления.

### **Устойчивость и коагуляция дисперсных систем**

Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсных систем. Изменение энергии Гиббса в процессах коагуляции, коалесценции, изотермической перегонки.

Тонкие пленки и их роль в устойчивости дисперсных систем. Понятие о расклинивающем давлении. Факторы устойчивости дисперсных систем: электростатическая, адсорбционная и структурная составляющие расклинивающего давления.

Основные положения теории устойчивости и коагуляции Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО). Потенциальные кривые и энергетический барьер, ближняя и дальняя агрегация.

Коагуляция лиозолей электролитами.

Электростатический фактор устойчивости, механизм действия. Влияние концентрации и природы электролита на толщину ДЭС и величину электрокинетического потенциала, правило Шульце-Гарди. Механизмы коагуляции золей электролитами (концентрационная и нейтрализационная коагуляция). Флокуляция, гетерокоагуляция (взаимная коагуляция), адагуляция.

### **Структурообразование в дисперсных системах**

Механизм образования структурированных систем с позиций теории ДЛФО. Коагуляционные структуры и кристаллизационно-конденсационные структуры. Условия их образования. Явление тиксотропии.

Реологические свойства дисперсных систем. Влияние концентрации и формы частиц дисперсной фазы на закономерности течения (закон Эйнштейна). Аномалия вязкости. Уравнение Бингама-Шведова, реологические кривые.

### **Особенности стабилизации и коагуляции лиофобных микрогетерогенных систем: суспензий, эмульсий, пен и аэрозолей**

Суспензии. Сравнительная характеристика лиозолей и суспензий.

Аэрозоли, их классификация, свойства. Практическое использование аэрозолей. Аэрозоли и охрана окружающей среды.

Пены, их характеристика. Процессы, ведущие к изменению структуры и разрушению пен. Практическое применение пен.

Эмульсии. Классификация и методы определения типа эмульсий.

Эмульгаторы, принципы выбора ПАВ для стабилизации прямых и обратных эмульсий. Разрушение эмульсий.

### **Растворы коллоидных ПАВ (мицеллярные коллоиды)**

Классификация ПАВ, основные свойства. Образование мицелл в водных растворах ПАВ.

Энтропийная природа мицеллообразования ПАВ в водных растворах. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Основные методы определения ККМ. Солюбилизация в растворах мицеллообразующих ПАВ. Практические приложения мицеллярных систем.

### **Растворы высокомолекулярных соединений как объекты коллоидной химии**

Общая характеристика ВМС (полимеров). Набухание полимеров. Самопроизвольное растворение полимеров, сольватация полимеров в растворе. Особенности образования «микрофазы» в растворах полимеров. Применение ПАВ и ВМС для решения задач инженерной защиты окружающей среды.



## 2. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ КУРСА «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

Данное учебное пособие предназначено для краткого ознакомления с содержанием курса «Коллоидная химия». Рекомендуем в первую очередь запоминать, понимать определения, понятия, термины коллоидной химии и их содержание. В тексте пособия некоторые слова выделены полужирным шрифтом. На это надо обратить внимание. Это немногие из ключевых слов науки о дисперсных системах, усвоение которых поможет на первом этапе разобраться с проблемами коллоидной химии.

Учебное пособие служит дополнением к основным учебным источникам по коллоидной химии. Поэтому работа с основным учебником, изучение полного курса обязательны для глубокого понимания коллоидно-химических закономерностей и успешного применения их при решении проблем защиты окружающей среды.

### 2.1. Дисперсные системы и поверхностные явления. Основные понятия и определения

Любое реальное тело имеет поверхность, разделяющую его от другого тела или окружающей среды. **Поверхность раздела** возрастает многократно, если тело измельчено – **диспергировано**.

Диспергированные тела вместе со средой, в которой они распределены, образуют **гетерогенные дисперсные системы** – эмульсии, суспензии и золи, пены и аэрозоли, порошки и пасты и др. Подобное состояние характерно для волокнистых материалов и кожевенного сырья, сточных вод, грунтов и почв, атмосферы и атмосферных осадков, природной воды и нефти, полезных ископаемых, горных пород.

**Дисперсные системы** – это гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Фазу (или фазы), входящую в гетерогенную систему в виде **агрегатов** – мелких кристалликов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков – называют **дисперсной фазой**. Фаза, в объеме которой распределена дисперсная фаза, образует непрерывную **дисперсионную среду**. Например, туман – это система с жидкой дисперсной фазой в виде мелких капелек и газообразной дисперсионной средой. Или, например, реальные нефтяные системы в процессах добычи, транспортировки, переработки и применения являются полигетерогенными, то есть состоят из трех и более фаз. Так, нефть в процессе атмосферной перегонки – это система с жидкой дисперсионной средой и двумя дисперсными фазами: газообразной, возникающей за счет кипения низкокипящих компонентов, и твердой в виде нерастворимых природных асфальтенов.

Основными признаками дисперсных систем являются:

**гетерогенность** (неоднородность) – система состоит из разных по природе и агрегатному состоянию фаз, есть межфазная поверхность;

**дисперсность** – одна из фаз раздроблена.

Мерой раздробленности служат:

$a$  – характеристический размер (м) – наименьший размер частиц раздробленного вещества (например, диаметр для сферических частиц);

$D = 1/a$  – величина, обратная размеру частиц,  $\text{м}^{-1}$ , называемая дисперсность.

$S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность – отношение общей (межфазной) поверхности (мфп)  $S_{\text{мфп}}$  к объему  $V_{\text{ф}}$  или массе  $\omega_{\text{ф}}$  диспергированной фазы:  $S'_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{мфп}}}{V_{\text{ф}}}$ ,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;

$$S''_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{мфп}}}{\omega_{\text{ф}}} \text{ (м}^2/\text{кг) соответственно.}$$

Все три величины, характеризующие степень раздробленности, связаны между собой.

Совокупным признаком объектов коллоидной химии, учитывающим и гетерогенность и дисперсность, служит величина свободной поверхностной энергии  $G^S$ , пропорциональная общей поверхности раздела фаз  $S$ :

$$G^S = \sigma S,$$

где  $\sigma$  – коэффициент пропорциональности – поверхностное натяжение – мера поверхностной энергии,  $\text{Дж}/\text{м}^2$ .

### ***Коллоидное состояние вещества***

В гетерогенной системе в результате межмолекулярного взаимодействия между соприкасающимися фазами формируется ***поверхностный слой***. Атомы и молекулы поверхностного слоя являются ***«особенными»***, так как в отличие от объемных молекул находятся в некомпенсированном силовом поле молекулярных сил. Вещество, образованное этими атомами и молекулами, имеет особую структуру, и находится в особом, так называемом коллоидном состоянии.

***Коллоидное состояние*** – это состояние вещества в поверхностных слоях, характеризуемое особыми свойствами: температурой кипения, реакционной способностью и т. д. Например, температура плавления металла в диспергированном до наночастиц состоянии значительно ниже, чем температура плавления того же металла, но в виде монолитного куска. Коллоидное состояние универсально, так как в любой гетерогенной системе есть некоторая доля вещества в коллоидном состоянии.

### ***Коллоидные системы***

Высокодисперсные системы, в которых основная часть вещества фазы составляет поверхностный слой и находится в коллоидном состоянии, называют коллоидными (систему с жидкой дисперсионной средой называют ***коллоидным раствором***). Следует помнить, что ***коллоидная система*** – это дисперсная система, в которой частицы дисперсной фазы имеют размер от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  м.

Такая дисперсность обуславливает возникновение качественно новых свойств, в которых решающая роль принадлежит ***поверхностным явлениям***.

Так, частицы коллоидных размеров обладают повышенной химической активностью – увеличивается скорость химических реакций с их участием. Это учитывается в производствах, где могут образоваться взрывоопасные концентрации – высокодисперсная пыль (угольная, мучная и др.) в воздухе. Коллоидный раствор (лиоозоль) золота меняет свою окраску при изменении дисперсности. Красный цвет приобретает система с частицами металлического золота размером 20 нм; синий – размером 50 нм. Частицы в коллоидных системах участвуют в броуновском движении, устойчивы к оседанию. Эти системы прозрачны, рассеивают свет, не видны в оптический микроскоп.

Следует обратить особое внимание на то, что лиофобные высокодисперсные системы **термодинамически неравновесны, агрегативно неустойчивы**, так как обладают большой величиной **свободной поверхностной энергии**. Для них характерны самопроизвольные процессы, снижающие эту энергию путем уменьшения дисперсности в результате коагуляции (слипания частиц).

**Классификация дисперсных систем.** Многообразие специфических свойств дисперсных систем является причиной появления достаточно большого количества классификаций. Рассмотрите наиболее распространенные из них.

а) **по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы.** Для обозначения агрегатного состояния фаз дисперсной системы можно использовать выражение в виде дроби – в числителе отражают агрегатное состояние дисперсной фазы, в знаменателе – дисперсионной среды. Например, **аэрозоли** – твердые частицы в газообразной среде – Т/Г (дым); **эмульсия** – состоит из двух несмешивающихся жидкостей – Ж/Ж; **пена** – пузырьки газа в жидкой среде – Г/Ж. Коллоидные системы с газообразной, жидкой и твердой дисперсионной средой получили названия соответственно **аэрозоли, лиозоли и солидозоли**. Микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой называют **суспензиями**, с жидкой дисперсной фазой – **эмульсиями**, с дисперсной фазой в виде пузырьков газа – **пена**;

б) **по взаимодействию между частицами дисперсной фазы** дисперсные системы делят на **свободнодисперсные и связнодисперсные**. К свободнодисперсным относят системы, в которых сцепление между частицами дисперсной фазы отсутствует, каждая частица кинетически независима и при достаточно малых размерах участвует в интенсивном броуновском движении. Это лиозоли, аэрозоли, суспензии, взвеси, растворы высокомолекулярных соединений, то есть системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы.

**Связнодисперсными** являются твердые капиллярно-пористые системы (уголь, волокнистый материал, кожа, бумага, древесина, почва, торф) и так называемые структурированные системы, в которых в результате взаимодействия между частицами образуется неупорядоченная пространственная сетка;

в) **по дисперсности**, то есть по размеру частиц дисперсной фазы или удельной поверхности. Свободнодисперсные системы условно делят на **груднодисперсные**, в том числе микрогетерогенные (размер частиц от 1 мкм и выше) и **ультрамикрогетерогенные** или высокодисперсные – размер частиц от 1 нм до 1 мкм – коллоидные системы, в том числе нанодисперсные.

Связнодисперсные системы – пористо-капиллярные тела по классификации М. М. Дубинина разделяют по размерам пор или капилляров и механизму протекающих в них адсорбционных процессов на микропористые, переходнопористые, и макропористые;

г) **по силе межфазного взаимодействия** (сольватации) **дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды** дисперсные системы подразделяют на – **лиофильные** (от греч. *lýo* – жидкость, *philéo* – люблю) – системы, образующиеся в результате **самопроизвольного** диспергирования, и – **лиофобные** (от греч. *lýo* – жидкость, *phóbos* – страх), **принудительно** диспергируемые.

**Лиофильные** системы – это двухфазные коллоидные системы с весьма низким значением свободной поверхностной энергии,  $\sigma_{кр}$  составляет величину порядка  $0,1 \dots 0,01$  мДж/м<sup>2</sup>. Лиофильные дисперсные системы термодинамически равновесны, они всегда высокодисперсны, образуются самопроизвольно. Примерами лиофильных дисперсных систем являются критические эмульсии, мицеллярные коллоиды – растворы коллоидных поверхностно-активных веществ, коллоидные системы высокомолекулярных соединений.

В **лиофобных** дисперсных системах межмолекулярные силы на поверхности раздела фаз сильно не скомпенсированы,  $\sigma_{12}$  имеет высокое значение от нескольких единиц до нескольких сотен (и тысяч) мДж/м<sup>2</sup>; граница фаз выражена достаточно резко (как правило, вещество фазы нерастворимо в дисперсионной среде). Такие системы термодинамически неравновесны; требуют специальной стабилизации. К лиофобным системам относятся различные эмульсии, нефть и нефтепродукты, латексы, сточные воды, естественные и промышленные аэрозоли (туман, дым, пыль), гидрозоли металлов, эмульсии полимеров и т. д.

#### **Поверхностная энергия и поверхностное натяжение**

Если молекула находится в поверхностном слое на границе раздела «жидкость-газ», то равнодействующая сил притяжения со стороны окружающих молекул направлена внутрь жидкости (рис. 2.1), и поверхностные молекулы жидкости всегда находятся под действием силы, стремящейся втянуть их внутрь и тем самым сократить поверхность жидкости. Поэтому для перехода молекулы из объема жидкости на её поверхность требуется совершить работу, в результате которой **свободная энергия поверхности** возрастает.

Таким образом, дисперсные системы обладают большим **избытком свободной поверхностной энергии**. Такие системы принципиально термодинамически неустойчивы, так как в них всегда существует стремление к **самопроизвольным процессам**, обеспечивающим состояние с минимальным запасом свободной энергии.

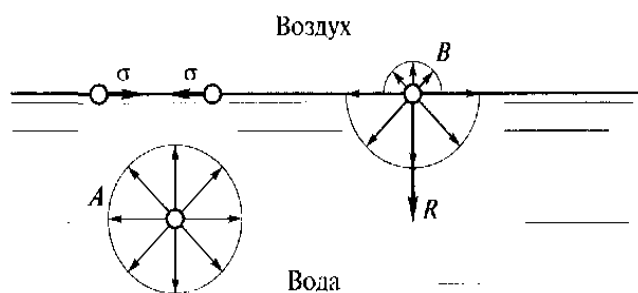


Рис. 2.1. Схема действия межмолекулярных сил: А – внутри жидкости; В – на поверхности жидкости

Как силовая характеристика поверхностное натяжение рассматривается как тангенциальная сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность, и стремящаяся сократить поверхность раздела; единицей измерения является Н/м. С позиций термодинамики поверхностное натяжение определяется как работа изменения площади поверхности на единицу в изотермическом и обратимом процессе, Дж/м<sup>2</sup>:

$$\delta W = \pm \sigma \delta s.$$

Энергетическое и силовое выражения эквивалентны, и численная величина совпадает в обеих размерностях. В системе СИ: Дж/м<sup>2</sup> = Н·м/м<sup>2</sup> = Н/м. В обратимом процессе полезная работа максимальна и равна изменению энергии Гиббса с обратным знаком  $\delta W = -dG$ , тогда

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

откуда следует, что поверхностное натяжение  $\sigma$  численно равно удельной свободной поверхностной энергии, Дж/м<sup>2</sup>, (для чистых индивидуальных жидкостей).

Термодинамическое определение поверхностного натяжения позволяет записать выражение для *полной (внутренней) энергии* единицы поверхностного слоя – *уравнение Гиббса–Гельмгольца*:

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

где  $(\partial \sigma / \partial T)$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Коэффициент поверхностного натяжения зависит от химического состава (природы) жидкости, среды, с которой она граничит, и температуры. С

ростом температуры  $\sigma$  уменьшается:  $\sigma_T = \sigma_0 - a(T - T_0)$ ,  $a = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Зависимость поверхностного натяжения *от концентрации* описываются эмпирическим *уравнением Шишковского*

*Свободную поверхностную энергию*, приходящуюся на единицу поверхности жидкости, называют коэффициентом *поверхностного натяжения  $\sigma$  (сигма)*. Свободная поверхностная энергия прямо пропорциональна суммарной поверхности  $S$  частиц:  $G^S = \sigma S$ .

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = b \ln(1 + ac),$$

где  $\Delta\sigma$  – разность поверхностных натяжений чистого растворителя и раствора с концентрацией  $c$ ;  $b$  и  $a$  – константы, которые определяют по экспериментальным данным экспериментально.

Уравнение Шишковского достаточно хорошо выполняется для растворов веществ, сильно снижающих поверхностное натяжение воды (ПАВ).

Для систем из двух конденсированных фаз, например, эмульсия ( $Ж_1/Ж_2$ ) вместо понятия *поверхностное натяжение* используется понятие *межфазное натяжение*. Межфазное натяжение на границе двух жидкостей  $\sigma_{1,2}$  для многих систем определяют как разность поверхностных натяжений  $\sigma_2$  и  $\sigma_1$  этих жидкостей на границе с собственным паром (правило Антонова):

$$\sigma_{1,2} = \sigma_2 - \sigma_1.$$

**Самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии и поверхностные явления.** Характерной особенностью дисперсных систем (особенно коллоидных) являются *поверхностные явления* – это самопроизвольные процессы и явления, которые протекают на поверхности раздела фаз и приводят к снижению избытка свободной поверхностной энергии.

Преобразование поверхностной энергии в один из видов энергии соответствует определенным поверхностным явлениям. Например, при переходе в химическую энергию изменяется реакционная способность вещества. К поверхностным явлениям, обеспечивающим состояние с минимальным запасом свободной энергии, относятся адсорбция и адгезия, смачивание и растекание жидкостей, образование двойного электрического слоя и обусловленные им электроповерхностные явления, коагуляция и другие процессы.

**Роль поверхностных явлений и дисперсных систем в процессах защиты атмосферы, гидросферы, литосферы.**

Коллоидно–химические процессы лежат в основе диспергирования, формирования пространственных структур, флотационного обогащения руд, отмывания загрязнений, выделения каучуков из латексов и вредных примесей из газовой смеси, очистки водных сред от дисперсных частиц и вредных примесей, явлений трения и смазки и т. д. На закономерностях коллоидной химии основаны методы обработки грунтов в прудах, куда сбрасываются сточные воды. Обработку проводят с использованием некоторых природных высокодисперсных глин, при этом потеря фильтрующей способности грунта происходит при набухании глинистых частиц. В результате обработки грунтов водорастворимыми ВМС (полимерами), поверхностно-активными веществами грунты приобретают водостойкость. Для удаления с водной поверхности тонкой пленки нефти ее обрабатывают поверхностно–активным веществом, способным переводить пленку в устойчивую прямую эмульсию. Этот процесс обычно протекает за счет самопроизвольного эмульгирования в присутствии неионогенных ПАВ. Адсорбция и регулирование адгезионных свойств и смачивания имеют решающее значение в процессах обогащения

минерального сырья, разделения взвесей и выделение коллоидных частиц из сточных вод.

### Примеры решения задач

**Пример 1.** Вычислите суммарную площадь поверхности 2 г платины, раздробленной на правильные кубики с длиной ребра  $1 \cdot 10^{-8}$  м. Плотность платины равна  $21,4 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

**Решение.** Выразим удельную поверхность раздробленной платины как отношение суммарной площади межфазной поверхности к объему дисперсной фазы – платины:

$$S_{уд} = \frac{S_{мфн}}{V_{\phi}} = \frac{nS_0}{nV_0} = \frac{6nl^2}{nl^3} = \frac{6}{l},$$

где  $n$  – число кубиков платины;  $S_0 = 6l^2$  – площадь поверхности, м<sup>2</sup>, одного кубика (6 граней) с длиной ребра  $l$ ;  $V_0 = l^3$  – объем, м<sup>3</sup>, одного кубика. Так как

$$S_{уд} = \frac{S_{мфн}}{V_{\phi}} \text{ м}^2/\text{м}^3,$$

то общая поверхность частиц платины равна  $S_{мфн} = S_{уд} \cdot V_{\phi}$  (м<sup>2</sup>).

Объем раздробленной платины связан с ее массой:  $V_{\phi} = m/\rho$ . Тогда

$$s_{общ} = \frac{6 \cdot m}{l\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{1 \cdot 10^{-8} \text{ м} \cdot 21,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 56,1 \text{ м}^2.$$

**Ответ:**  $S_{общ} = 56,1 \text{ м}^2$ .

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

**Решение.** 1. Длина нити золота равна произведению количества кубиков золота ( $n$ ) на длину ребра одного кубика:  $L = nl$ .

2. Дисперсность как мера раздробленности – это величина, обратная размеру частиц  $D = 1/l$ , тогда длина ребра кубика  $l = 1/D$ .

3. Число частиц золь равно отношению общего объема фазы (золота)  $V_{общ}$ , к объему одного кубика  $V_{куб}$ :  $n = V_{общ}/V_{куб}$ .

4. Общий объем золота  $V_{общ} = m/\rho$ .

5. Объем одного кубика золота  $V_{куб} = l^3$ .

6. Тогда длина нити золота будет

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

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

**Ответ:**  $L = 5,1 \cdot 10^8 \text{ м}$ .

**Пример 3.** Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система сульфида мышьяка  $As_2S_3$ , если удельная

поверхность раздела фаз равна  $1,46 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup>/кг, плотность частиц равна  $3,43 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

**Решение.** Удельная поверхность гетерогенной системы связана с дисперсностью и размерами частиц выражением

$$s_{\text{уд}} = \frac{6}{d\rho},$$

примем, что частицы дисперсной фазы имеют шарообразную форму, тогда

$$d = \frac{6}{s_{\text{уд}}\rho} = \frac{6}{1,46 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг} \cdot 3,43 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Диаметр частицы равен  $1,2 \cdot 10^{-7}$  м, следовательно, согласно классификации

а) по дисперсности: система относится к группе **ультрамикрогетерогенных** систем ( $d < 1$  мкм);

б) по агрегатному состоянию фазы и среды: сульфид мышьяка – это твердое нерастворимое в воде соединение, следовательно, с водой образует систему типа **Т/Ж (гидрозоль или коллоидный раствор)**, а в газообразной среде – **Т/Г (аэрозоль)**;

в) по взаимодействию частиц дисперсной фазы – **свободнодисперсная** система (частицы подвижны, участвуют в броуновском движении, равномерно распределяются в объеме системы);

г) по взаимодействию фазы и среды – **лиофобная** коллоидная система (сульфид мышьяка нерастворим в воде, поэтому требуется принудительное диспергирование).

## 2.2. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

К **молекулярно-кинетическим** свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмотическое давление, седиментация и другие явления, связанные с участием частиц дисперсной фазы в тепловом движении.

**Броуновское движение** есть результат столкновений **частиц** дисперсной фазы и **молекул** дисперсионной среды. Броуновское движение возможно только в высокодисперсных системах (подумайте, почему). Если размеры частицы дисперсной фазы незначительны, то статистически всегда возможно, что за определенное время число ударов молекул среды с одной стороны будут больше, чем с другой, и частица будет перемещаться. Познакомьтесь с теорией броуновского движения, разработанной Эйнштейном (1905 г.) и Смолуховским (1906 г.). Интенсивность броуновского движения характеризует сдвиг  $\Delta x$  – это изменение координаты частицы за определенный промежуток времени  $\Delta t$  на произвольно выбранную в пространстве ось  $x$ . В качестве характеристики броуновского движения используют средний квадратичный сдвиг частиц:

$$\Delta x^2 = (\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \Delta x_3^2 + \dots + \Delta x_n^2) / n,$$



где  $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \Delta x_n$  – отдельные проекции смещения частиц на ось  $x$ ;  $n$  – число таких проекций, взятых для расчета.

Интенсивность броуновского движения обратно пропорциональна размерам частиц, и вязкости среды. Уравнение Эйнштейна–Смолуховского связывает средний сдвиг с параметрами дисперсионной среды и с размерами движущихся частиц

$$\Delta x^2 = RT t / 3\pi r \eta N_A = KT t / 3\pi r \eta,$$

где  $t$  – время наблюдения, с;  $r$  – радиус частиц, м;  $\eta$  – вязкость дисперсионной, Па·с.

**Диффузия** – процесс выравнивания концентраций – является следствием броуновского движения. Мерой диффузии является коэффициент диффузии. Эйнштейн показал, что коэффициент диффузии  $D$  зависит от свойств дисперсионной среды и размеров движущихся частиц. Для сферических частиц коэффициент диффузии рассчитывается по формуле Эйнштейна–Стокса:

$$D = RT / 6\pi r \eta N_A.$$

Связь между средним сдвигом частиц  $\Delta x$  и коэффициентом диффузии  $D$  устанавливает закон Эйнштейна-Смолуховского:

$$\Delta x^2 = 2Dt.$$

**Осмозом** называется односторонняя диффузия дисперсионной среды. Осмос можно наблюдать тогда, когда золь отделен от чистой дисперсионной среды полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы среды. Вследствие различия концентраций по обе стороны мембраны в отделенных друг от друга частях системы существует неравенство химических потенциалов, из-за чего наблюдается переход дисперсионной среды в золь, и в золе возникает избыточное по сравнению с другой частью системы давление. Разность давлений называется осмотическим давлением  $\pi$ . Когда осмотическое давление уравновешивается гидростатическим давлением, переход прекращается и уровень золя  $h$  принимает постоянное значение. **Осмотическое давление** – это давление, которое нужно приложить к системе, чтобы прекратить переход растворителя. Для коллоидных систем  $\pi = v kT$  ( $v$  – частичная концентрация, т. е. число частиц в единице объема). Осмотическое давление в коллоидных системах мало по величине, не постоянно, зависит от присутствия электролитов.

**Седиментация** Седиментация (от лат. *sedimentum* – осадок) – это процесс оседания либо всплытия коллоидных частиц в золе под действием гравитационной или архимедовой сил. Седиментации всегда противодействует другой процесс, стремящийся к равномерному распределению коллоидных частиц по всему объему раствора – диффузия, осуществляемая под действием броуновского движения частиц. Соотношение между этими двумя процессами определяет кинетическую (седиментационную) устойчивость зольей – способность коллоидных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не подвергаясь седиментации. Поскольку процесс диффузии проявляется тем сильнее, чем меньше масса коллоидных частиц, более крупные частицы оседают либо всплывают в первую очередь. Кинетическая устойчивость золя, та-

ким образом, прямо пропорциональна степени дисперсности золя. Если экспериментально определить скорость оседания, можно легко рассчитать радиус частицы

$$r = (U_{\text{сед}} 9\eta) / (2g(\rho - \rho_0))^{1/2}.$$

Так как величины  $\eta$ ,  $g$ ,  $\rho$ ,  $\rho_0$  характеризуют систему и от дисперсности не зависят, можно записать

$$r = K (U_{\text{сед}})^{1/2}.$$

Это уравнение справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса.

Методы седиментации и ультрацентрифугирования применяются для изучения полидисперсности коллоидных систем, обусловленной существованием в коллоидных системах частиц различных размеров.

Седиментационный анализ производится при помощи измерения возрастания веса осевших частиц  $w$  со временем. По результатам такого исследования строят кривые седиментации. Проводя анализ кривой седиментации, рассчитывают кривую распределения для данной системы, которая характеризует относительное содержание в системе частиц разного размера. Обычно кривые распределения содержат один максимум, который соответствует наиболее вероятному радиусу частиц дисперсной фазы.

**Диффузионно-седиментационное равновесие.** Оседание частиц создает градиент концентрации частиц  $dc/dh$ : их концентрация при приближении ко дну заметно увеличивается. Соответственно возникает диффузионный поток  $I_{\text{диф}}$ , направленный противоположно потоку седиментации  $I_{\text{сед}}$ .

Установлено, что при  $r \geq 10^{-5}$  м  $I_{\text{сед}} \gg I_{\text{диф}}$ . В этих случаях диффузией можно пренебречь, идет быстрая седиментация – система является седиментационно неустойчивой.

Если выполняется неравенство  $I_{\text{диф}} \gg I_{\text{сед}}$ , а это наблюдается при  $r \leq 10^{-7}$  м, можно пренебречь седиментацией, диффузия приведет к равномерному распределению частиц по всему объему сосуда – дисперсная система является седиментационно устойчивой.

Броуновское движение, диффузия и седиментация при одновременном проявлении приводят к распределению частиц дисперсной фазы по высоте и установлению в системе **седиментационно-диффузионного равновесия** ( $I_{\text{сед}} = I_{\text{диф}}$ ), в системе устанавливается соответствующее распределение частиц дисперсной фазы по высоте дисперсной системы. Это состояние описывает гипсометрический закон распределения частиц – закон Лапласа – Перрена:

$$\ln v_0 / v = mgh/kT (\rho - \rho_0)/\rho).$$

Диффузионно-седиментационное равновесие характеризует термодинамическую устойчивость систем, за меру которой принимают гипсометрическую высоту  $h$ , на которой  $v_h$  – число частиц в единицу объема становится в два раза меньше исходной численной концентрации  $v_0$  на поверхности Земли.

Чем больше высота, тем система термодинамически более устойчива к седиментации. Устойчивость повышается с ростом температуры, уменьшением размера частиц и разности плотностей частицы и среды.

### Примеры решения задач

**Пример 1.** Вычислите проекцию среднего смещения частиц эмульсии с радиусом  $6,5 \cdot 10^{-6}$  м за 1 с. Вязкость среды равна  $1 \cdot 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>, температура составляет 288 К. Чему равен коэффициент диффузии частиц эмульсии (в м<sup>2</sup>/с и м<sup>2</sup>/сутки)?

**Решение.** 1. Среднеквадратичный сдвиг связан с коэффициентом диффузии уравнением Эйнштейна – Смолуховского  $\Delta x^2 = 2D\tau$ .

2. Коэффициент диффузии вычислим по уравнению Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{6\pi N_A \eta r} = \frac{8,314 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \cdot 288 \text{ К}}{6 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}} =$$

$$= 3,25 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с} = 2,81 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{сутки}.$$

3. Рассчитаем проекцию среднего смещения (среднеквадратичный сдвиг) частиц эмульсии  $\overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 3,25 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с} \cdot 1 \text{ с}} = 2,55 \cdot 10^{-7} \text{ м} / \text{с}.$

**Ответ:**  $\overline{\Delta x} = 2,55 \cdot 10^{-7} \text{ м} / \text{с}.$   $D = 3,25 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с} = 2,81 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{сутки}.$

**Пример 2.** Гидрозоль золота состоит из частиц диаметром  $2 \cdot 10^{-9}$  м. На какой высоте при 27 °С число частиц в золе уменьшится в два раза? Плотность золота  $19,6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, плотность воды  $1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

**Решение.** 1. Вычислим объем шарообразной частицы золя золота

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3}{3 \cdot 8} = 4,18 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3.$$

Из уравнения Лапласа–Перрена

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_A V g}{RT} (\rho - \rho_0) (h_2 - h_1)$$

получим выражение для расчета высоты, на которой число частиц уменьшится в два раза

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{\ln v_1 / v_2 \cdot RT}{N_A V g (\rho - \rho_0)} =$$

$$= \frac{\ln 2 \cdot 8,314 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \cdot 300 \text{ К}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 4,18 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 \cdot 9,81 \text{ м} / \text{с}^2 \cdot (19,6 - 1) \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3} = 3,76 \text{ м}.$$

Следовательно, на высоте 3,76 м число частиц золя золота уменьшится в два раза.

**Ответ:**  $h = 3,76 \text{ м}.$

**Оптические свойства дисперсных систем.** При прохождении луча света через дисперсную систему (золь) наблюдается ряд характерных явлений:

1) при падении луча света в дисперсной системе появляется светящаяся полоса, так называемый *эффект Тиндаля*. Такие среды называются мутными в отличие от чистых жидкостей и истинных растворов;

2) происходит ослабление интенсивности проходящего света  $I_{\text{пр}}$  по сравнению с падающим ( $I_0$ ):  $I_{\text{пр}} < I_0$ ;

3) окраска некоторых золь имеет неодинаковые оттенки при наблюдении их в разных направлениях: в проходящем свете – оранжевый, а при наблюдении сбоку – голубоватый;

4) золи металлов обычно имеют яркую окраску, которая зависит не только от природы частиц, но и от степени дисперсности (так, золи золота могут быть красными, синими, коричневыми и др.).

Эти свойства обусловлены взаимодействием светового луча с дисперсными частицами. В грубодисперсных системах происходит отражение луча от поверхности частицы, преломление, полное внутреннее отражение и системы становятся мутными во всем объеме. В случае коллоидно-дисперсных систем ( $d < \lambda$ ) рассеяние света наблюдаются по причине дифракции света на частицах, малых по сравнению с длиной волны.

**Теория светорассеяния** частицами, малыми в сравнении с длиной волны, развита Рэлеем – суммарная интенсивность света  $I_p$ , рассеянного по всем направлениям в пространстве единицей объема рассеивающей среды

$$I_p = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right) \frac{v \cdot v^2}{\lambda^4} I_0,$$

где  $I_0$  и  $I_p$  – интенсивности падающего и рассеянного света;  $V$  – объем частицы;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $v$  – частичная концентрация (число частиц в  $1 \text{ м}^3$  золя);  $n_1$  и  $n_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В этом уравнении величина  $K = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)$  – оптическая константа данной системы. Тогда уравнение Рэля можно записать  $I_p = K \frac{v \cdot v^2}{\lambda^4} I_0$ .

Далее следует сделать **анализ уравнения Рэля**: рассмотреть зависимость интенсивности рассеяния света коллоидной системой от параметров системы.

В уравнение Рэля входит частичная концентрация дисперсной фазы  $v = c/\rho V$ , и объем частицы, равный  $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ ,

где  $c$  – массовая концентрация (масса частиц дисперсной фазы в  $1 \text{ м}^3$  золя);  $\rho$  – плотность дисперсной фазы.

С учетом этих соотношений уравнение Рэлея можно записать

$$I_p = K \frac{v \cdot v^2}{\lambda^4} I_0 = K \frac{vV \cdot V}{\lambda^4} I_0 = K \frac{cV}{\lambda^4} I_0$$

Отсюда следует, что для одного и того же золя при прочих равных условиях будут выполняться соотношения  $\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}$ .

Рассеяние света наиболее заметно в дисперсных системах, однако, и гомогенные системы рассеивают свет. Рассеяние света растворами высокомолекулярных соединений (ВМС) используют для определения их молекулярных масс.

**Абсорбция (поглощение) света в коллоидных растворах.** Наличие окраски у некоторых коллоидных растворов свидетельствует о способности частиц данной дисперсной фазы селективно поглощать свет, в результате чего интенсивность проходящего через раствор света уменьшается. При этом на коллоидных частицах происходит также и рассеяние света. Для лиозолей применяют уравнение, аналогичное **закону Бугера-Ламберта-Бэра**, описывающего поглощение света истинными растворами:

$$I_n = I_0 e^{-\varepsilon c l} \text{ или } I_n = I_0 e^{-\tau l},$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент поглощения;  $l$  – толщина слоя золя, через который проходит свет;  $\tau = \varepsilon c$  – мутность.

**Мутность**  $\tau$  численно равна величине, обратной толщине  $l$  слоя, при прохождении через который свет ослабляется в  $e$  раз. После логарифмирования уравнения Бугера-Ламберта-Бэра получим  $\ln \frac{I_0}{I_n} = \tau l$ . Десятичный логарифм отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего света  $\lg \frac{I_0}{I_n}$  называется **оптической плотностью**  $D$ . Измерение оптической

плотности позволяет рассчитать мутность системы:  $\lg \frac{I_0}{I_n} = 0,43 \tau l = D$ ,

**Проверка применимости закона Бугера – Ламберта – Бэра:**

**аналитическая** – вычисленные значения коэффициента поглощения  $\varepsilon$  для различных концентраций одного и того же золя должны иметь близкие численные значения;

**графическая** – зависимость оптической плотности  $D$  от концентрации должна быть линейной и выходить из начала координат (градуировочная прямая).

**Оптические методы** анализа, основанные на законах Рэлея и Бугера-Ламберта-Бэра, позволяют определить концентрацию и размер частиц в диапазоне 0,01 - 0,2 мкм. К этим методам относятся **ультрамикроскопия, нефелометрия и турбидиметрия**. С помощью ультрамикроскопа регистрируют не сами частицы, а рассеянный свет этих частиц. По яркости рассеянного све-

та определяют размер частиц. Чтобы определить размер частицы с помощью ультрамикроскопа, через определенные промежутки времени считают число частиц  $n$  в определенном объеме  $V$  сильно разбавленного золя (берут среднее число из сотни подсчетов). Далее, учитывая, что масса частиц дисперсной фазы  $m$  в видимом объеме  $V$  равна  $m = cV$ ; масса одной частицы  $m_0$  будет равна  $m_0 = \frac{m}{n} = \frac{cV}{n}$ , объем одной частицы равен  $V_0 = \frac{m_0}{\rho} = \frac{cV}{n\rho}$ , и при условии, что частицы сферической формы, из  $V_0 = 4/3(\pi r^3)$  можно определить размер частиц  $r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi n\rho}}$ .

**Нефелометрия** позволяет определить размер частиц и их концентрацию. Метод основан на способности рассеивать свет, согласно закону Рэлея. Принцип действия нефелометра основан на уравнивании интенсивностей рассеянного света исследуемой дисперсной системы и эталонного образца с известной концентрацией или размерами частиц.

**Турбидиметрический** метод заключается в измерении оптической плотности  $D$ , которая характеризует интенсивность света, прошедшего через дисперсную систему. Уменьшение интенсивности света в результате поглощения и рассеяния при прохождении через дисперсную систему пропорционально концентрации золя.

### Примеры решения задач

**Пример 1.** При исследовании гидрозоля серебра с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме подсчитано 10 частиц. Площадь поля зрения составляет  $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$ , глубина пучка  $8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ . Приняв форму частиц за шарообразную, вычислите их средний радиус. Массовая концентрация золя составляет  $3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$ , плотность серебра равна  $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

**Решение.** 1. Объем раствора в поле зрения микроскопа равен произведению площади поля зрения микроскопа  $S$  на глубину пучка света  $h$ :

$$V = S h = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3.$$

2. Средний радиус частиц золя вычислим по уравнению

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi n\rho}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3 \cdot 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3}{4 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot 10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

**Ответ:**  $r = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ .

**Пример 2.** Получены следующие значения процента прохождения лучей света через слой золя мастики различных концентраций  $C$  и толщины  $l$ :

Концентрация $C$ , %	0,8	0,4	0,1
Толщина слоя $l \cdot 10^3$ , м	2,5	2,5	5,0
Процент прошедшего света, %	1,3	9	30

Проверьте графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера.

**Решение.** Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера вычислим коэффициент поглощения  $\varepsilon$  для каждой концентрации золя мастики. Выразим из уравнения Бугера – Ламберта – Бера величину коэффициента поглощения:

$$\varepsilon = \frac{2,31(\lg I_0 - \lg I_n)}{Cl}$$

С учетом, что  $I_0 = 100 \%$ , рассчитаем значение  $\varepsilon$  для каждой концентрации золя:

$$\varepsilon = \frac{2,31(\lg I_0 - \lg I_n)}{C \cdot l} = \frac{2,3(\lg 100 - \lg 1,3)}{0,8 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \cdot 10^3;$$

$$\varepsilon = \frac{2,31(\lg I_0 - \lg I_n)}{C \cdot l} = \frac{2,3(\lg 100 - \lg 9)}{0,4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^3;$$

$$\varepsilon = \frac{2,31(\lg I_0 - \lg I_n)}{C \cdot l} = \frac{2,3(\lg 100 - \lg 30)}{0,1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^3.$$

**Ответ:** вычисленные численные значения коэффициента поглощения  $\varepsilon$  для различных концентраций золя мастики имеют близкие значения, следовательно, **закон Бугера – Ламберта – Бера применим.**

### 2.3. Получение и стабилизация дисперсных систем

Различают три метода получения дисперсных систем: **диспергирование, конденсация и пептизация.**

#### **Диспергационные методы.**

Под диспергированием понимают измельчение вещества в дисперсионной среде до нужной степени дисперсности.

**Самопроизвольное** диспергирование возможно при образовании **лиофильных** коллоидных систем – растворов коллоидных ПАВ, микроэмульсий, ассоциативных коллоидов – растворы ВМС. Такой процесс осуществляется при значениях межфазного ниже некоторого критического значения (критерий Ребиндера–Щукина)  $\sigma_{кр} = bkT/d^2$ , где  $d$  - размер частиц дисперсной фазы,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $b$  – безразмерный коэффициент, принимающий значения примерно 10–30.

Увеличение свободной энергии Гиббса при образовании новой фазы в этом случае компенсируется энергией теплового движения.

**Лиофобные** дисперсные системы образуются при дроблении **нерастворимых** в дисперсионной среде веществ, процесс этот **не самопроизвольный**, возможен только при механическом, электрическом, ультразвуковом или другом воздействии. Большинство дисперсных систем – это лиофобные дисперсные системы: суспензии, эмульсии, пены, туман, дым и др. Для снижения энергии диспергирования процесс проводят в присутствии так **назы-**

**ваемых понизителей прочности** – растворы ПАВ, электролитов, которые, адсорбируясь на поверхности, облегчают дробление (**эффект Ребиндера**). Методом диспергирования в основном получают дисперсные системы с достаточно крупными частицами более – 1 мкм.

**Методы конденсации** заключаются в объединении атомов, молекул нерастворимого вещества в агрегат. Формирование частиц дисперсной фазы при конденсации протекает в две стадии: *а) возникновение зародышей* (центров конденсации), *б) рост зародышей*.

Необходимым условием образования новой фазы является **пересыщение** раствора или пара, из которого должна быть получена коллоидная система. Пересыщение может быть вызвано химической реакцией, в результате которой образуется малорастворимое соединение (**химическая конденсация**), уменьшением растворимости соединения при замене лучшего растворителя худшим, охлаждением раствора (**физическая конденсация**) и другими причинами.

Возникновение зародышей может происходить самопроизвольно в результате флуктуаций плотности или концентрации (**гомогенная конденсация**) и на уже имеющихся поверхностях – стенках сосуда, мельчайших частицах посторонних веществ (**гетерогенная конденсация**). После формирования центров конденсации (зародышей) происходит их дальнейший рост в результате отложения на них вещества из пересыщенного раствора. Изменяя соотношение скоростей образования и роста зародышей, можно регулировать дисперсность получаемой системы. Методы конденсации по сравнению с методами диспергирования дают возможность получать высокодисперсные системы (золи).

**Методы пептизации** заключаются в переводе свежееосажденного вещества, содержащего частицы определенного размера, в объем дисперсионной среды под действием пептизаторов, например, электролитов, воды.

Лиофобные дисперсные системы по определению неравновесны, и устойчивая система может быть получена при условии компенсации избытка поверхностной энергии при постоянной поверхности раздела фаз. Это условие выполняют **стабилизаторы**: электролиты, ПАВ, ВМС и другие вещества.

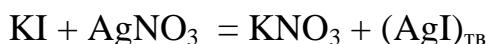
#### **Строение и формула мицеллы лиофобного золя**

**Мицелла – это структурная единица коллоидного раствора, содержащего стабилизатор – электролит.** Мицелла состоит из **агрегата** вещества дисперсной фазы и **двойного электрического слоя (ДЭС)**. Агрегат это – частица дисперсной фазы. Двойной электрический слой формируется из ионов электролита – стабилизатора. Агрегат адсорбирует на своей поверхности ионы из раствора – **потенциалопределяющие ионы** и поверхность приобретает заряд. Эту часть мицеллы называют **ядром**. Ядро мицеллы притягивает ионы противоположного знака – **противоионы**. Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связана с ним за счет адсорбционных и электростатических сил и образует плотную часть двойного электрического слоя (**адсорбционный слой**). Ядро с противоионами плотной части ДЭС

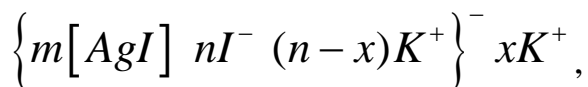


образуют *гранулу* или *коллоидную частицу*. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Коллоидную частицу (гранулу) окружают *противоионы диффузного слоя* – остальная часть противоионов, необходимая для компенсации заряда ядра. В целом образуется мицелла. **Обратите внимание:** мицелла *электронейтральна*.

В качестве примера рассмотрим получение лиозоля малорастворимого иодида серебра AgI методом химической конденсации (по реакции взаимодействия AgNO<sub>3</sub> с KI в разбавленных растворах):



Если к раствору KI прибавлять по каплям раствор AgNO<sub>3</sub>, то в каждый момент приливания капли в системе будет избыток KI, и на поверхности твердой частицы иодида серебра, состоящей из  $m$  молекул AgI, будут избирательно адсорбироваться только ионы I<sup>-</sup> (но не K<sup>+</sup>), и тогда поверхность приобретает отрицательный заряд. В роли противоионов выступают ионы K<sup>+</sup>, часть которых находится в плотном слое, а другая часть – в диффузном слое. Образуется мицелла с отрицательно заряженными гранулами (рис. 2.2, а). Когда же порядок прибавления растворов обратный (в избытке ионы Ag<sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), то поверхностью иодида серебра адсорбируются катионы Ag<sup>+</sup> (потенциалопределяющие ионы), а противоионами являются NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (рис. 2.2, б). В этом случае образуется мицелла с положительно заряженной коллоидной частицей (гранулой). В соответствии с теорией строения двойного электрического слоя формула мицеллы коллоидного раствора иодида серебра AgI (рис. 2.2, а) запишется так:



где  $m$  – количество молекул, составляющих агрегат дисперсной фазы;  $n$  – количество потенциалопределяющих ионов иода I<sup>-</sup>;  $(n-x)$  – количество противоионов K<sup>+</sup> в плотной части двойного электрического слоя;  $x$  – количество противоионов K<sup>+</sup> в диффузной части.

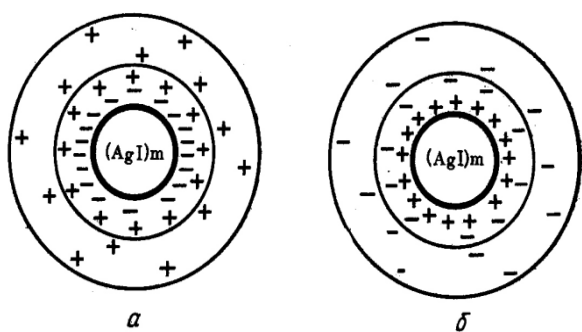


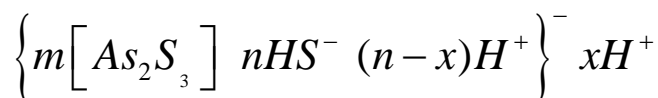
Рис.2.2. Схема мицеллы AgI: а – с отрицательно заряженными частицами; б – с положительно заряженными частицами

Обратите внимание на следующее: потенциалопределяющие ионы I<sup>-</sup> и *противоионы коллоидной частицы*  $(n-x) K^+$  прочно связаны с агрегатом адсорбционными силами, поэтому во внешнем электрическом поле к противоположно заряженному электроду они будут перемещаться вместе с агрегатом, то есть перемещаться будет заряженная гранула (коллоидная частица), в формуле она выделена фигурными скобками.

## Примеры решения задач

**Пример 1.** Написать формулу мицеллы гидрозоля трехсернистого мышьяка, полученного по реакции обмена:  $As_2O_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 3H_2O$

**Решение.** Вследствие диссоциации  $H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$  и  $HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$  в растворе имеются гидросульфид-ионы  $HS^-$  и сульфид-ионы  $S^{2-}$ , которые адсорбируются труднорастворимой частицей, сообщая ей отрицательный заряд. Противоионы – ионы  $H^+$ . Формула мицеллы трехсернистого мышьяка записывается следующим образом:



**Пример 2.** Коллоидный раствор (гидрозоль) арсената серебра получили при смешивании 10 мл 0,01 М раствора  $Na_3AsO_4$  и 20 мл 0,013 М раствора  $AgNO_3$ .

1. Напишите уравнение реакции и определите, какой из продуктов реакции образует гидрозоль.

2. Рассчитайте, какое из исходных веществ –  $Na_3AsO_4$  или  $AgNO_3$  – взято в избытке.

3. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя, укажите заряд коллоидной частицы (гранулы).

4. Какие ионы являются коагулирующими для данного золя? К какому электроду будут перемещаться частицы при электрофорезе?

**Решение.** В растворе протекает реакция, приводящая к образованию золя арсената серебра. Ядро мицеллы будет представлено агрегатом из  $m$  молекул  $Ag_3AsO_4$ , на поверхности которого в соответствии с правилом Панета-Фаянса адсорбируются ионы  $AsO_4^{3-}$ , входящие в состав агрегата и находящиеся в избытке. Их называют **потенциалопределяющими** ионами. К потенциалопределяющим ионам электростатически притягиваются ионы противоположного знака (**противоионы**)  $Na^+$ , которые распределяются в адсорбционном и диффузном слоях ДЭС. Так образуется мицелла.

1. Согласно реакции  $Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3NaNO_3$  гидрозоль образует  $Ag_3AsO_4$ , так как плохо растворяется в воде.

2. Рассчитываем, какое из исходных веществ взято в избытке, для этого находим число моль эквивалентов каждого из исходных веществ:

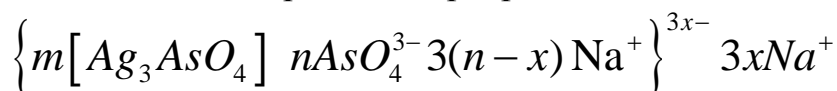
$$n_{\text{эк}}(B) = V \cdot C_M \cdot Z,$$

где  $V$  – объем раствора компонентов, л;  $C_M$  – молярная концентрация, моль/л;  $Z$  – число эквивалентности вещества

$$\begin{aligned} Z(Na_3AsO_4) &= 3; \\ n_{\text{эк}}(Na_3AsO_4) &= 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}; \\ Z(AgNO_3) &= 1 \\ n_{\text{эк}}(AgNO_3) &= 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,013 \cdot 1 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}. \end{aligned}$$

В системе есть избыток  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ .

3. Формула мицеллы золя арсената серебра



Гранула (часть мицеллы в фигурных скобках) заряжена отрицательно.

4. Коагулирующей способностью обладают ионы, имеющие заряд, противоположный заряду гранулы, и химически не взаимодействующие с веществом, образующим золь. В данном случае коагулирующими ионами являются ионы  $\text{Na}^+$ . При электрофорезе гранулы будут перемещаться в сторону положительного электрода – анода.

#### 2.4. Термодинамика поверхностных явлений

Для любой гетерогенной системы свободная энергия системы прирастает за счет энергии поверхностного слоя.

$$dG = -SdT + VdP + [\sigma \cdot ds] + \sum \mu_i dn_i + \phi dq.$$

Поверхностные явления принято классифицировать по виду энергии, в которую превращается поверхностная энергия системы. Условием термодинамически устойчивого состояния дисперсных систем является минимум свободной энергии:

$$G^S = \sigma s \rightarrow \min.$$

Минимальное значение свободной поверхностной энергии в них может быть достигнуто за счет уменьшения поверхности раздела фаз  $S$  или уменьшения поверхностного натяжения  $\sigma$ . При этом реализуются различные поверхностные явления – коагуляция или коалесценция (укрупнение частиц дисперсной фазы  $dS < 0$ ); адгезия, адсорбция, смачивание, растекание, капиллярные явления  $d\sigma < 0$ .

#### *Адсорбция и фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса*

*Адсорбция* – это самопроизвольный процесс накопления посторонних молекул из жидкой или газообразной сред на поверхности раздела фаз. *гиббсовская адсорбция* – определяется **избытком** вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в эквивалентном объеме фазы, отнесенным к единице площади поверхности или единице массы адсорбента; она обозначается буквой гамма  $\Gamma$ , моль/м<sup>2</sup>. **Связь между величиной гиббсовской адсорбции ( $\Gamma$ ) и изменением поверхностного натяжения от концентрации** устанавливает **фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса**. При адсорбции из **разбавленного раствора** неэлектролитов адсорбционное уравнение Гиббса записывают так

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right).$$

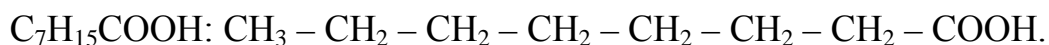
Знак и величина  $(\partial\sigma/\partial c)$  определяют поведение растворенного вещества в поверхностном слое. Производную  $(\partial\sigma/\partial c)$  называют **поверхностной активностью**, физический смысл которой – это сила, удерживающая вещество на поверхности.

Мерой поверхностной активности принято считать величину  $g = -(\partial\sigma/\partial c)_{c \rightarrow 0}$ . Если вещество, адсорбируясь, понижает поверхностное натяжение данной границы раздела фаз, то оно поверхностно-активно:  $g = -(\partial\sigma/\partial c)_{c \rightarrow 0} > 0$  и адсорбция  $\Gamma > 0$ , т. е. происходит накопление молекул этого вещества на данной поверхности раздела. На границе раздела вода – воздух (пар) или вода – масло поверхностно-активными являются органические кислоты, спирты, нитро- и сульфопроизводные, амины, белки, мыла и другие органические соединения.

Поверхностно-инактивными являются вещества, повышающие поверхностное натяжение  $\sigma$  данной поверхности раздела фаз, в этом случае  $g = -(\partial\sigma/\partial c)_{c \rightarrow 0} < 0$  и  $\Gamma < 0$ .

На границе раздела вода – воздух (пар) или вода – масло поверхностно-инактивными веществами будут минеральные соли, кислоты, основания. Поверхностную активность можно определить графически как отрицательное значение тангенса угла наклона касательной, проведенной к кривой  $\sigma = f_T(c)$  в точке пересечения с осью ординат (при  $c \rightarrow 0$ ).

**Поверхностно-активные вещества.** К группе поверхностно-активных веществ (ПАВ) относят вещества, при добавлении которых даже в небольших количествах к воде поверхностное натяжение раствора сильно снижается. ПАВ сравнительно малорастворимы; менее полярны, чем растворитель; обладают поверхностным натяжением меньшим, чем поверхностное натяжение чистого растворителя ( $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_0$ ). Высокая поверхностная активность ПАВ по отношению к полярной фазе является следствием их особого строения. Молекулы ПАВ состоят из двух частей – неполярной (углеводородный радикал) и полярной (функциональная группа), например октиловая (каприловая) кислота



Такие молекулы изображают символом **○—**, в котором кружочком обозначается полярная часть молекулы (–COOH), а прямой линией – неполярная часть.

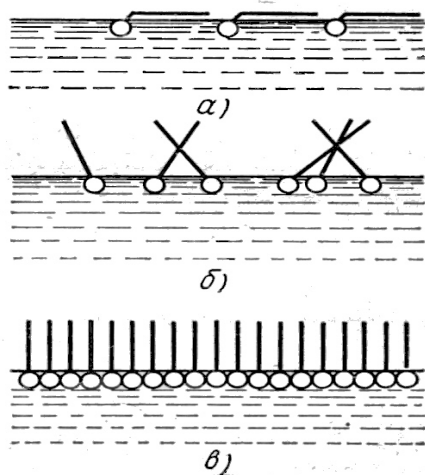


Рис. 2.3. Ориентация молекул ПАВ: *a* – разрезанный слой; *б* – ненасыщенный слой; *в* – мономолекулярный слой

Вследствие такого строения молекулы ПАВ обладают свойством **дифильности**, то есть одновременным сродством к полярной и неполярной среде. При адсорбции на межфазной поверхности «водный раствор – воздух» молекулы ПАВ **ориентируются** по типу «подобное к подобному»: полярные (функциональные) группы обращены к полярной среде – воде, а неполярный радикал выталкивается из воды на поверхность (в менее полярную среду – воздух) (рис. 2.3).

Поверхностная активность ПАВ зависит, главным образом, от длины углеводородного радикала: поверхностная активность жирных кислот, спиртов, аминов и других веществ в гомологических рядах на границе раствор – воздух возрастает в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на каждую  $\text{CH}_2$ -группу (правило Дюкло – Траубе):  $g_{n+1}/g_n = \text{const} \approx 3,2$ , где  $n$  – число метиленовых групп.

**Адгезия** – это процесс молекулярного притяжения между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких веществ. Работа адгезии  $W_a$  – это работа, которую необходимо совершить для разделения двух контактирующих фаз (рис. 2.4, *a*).

**Когезия** – характеризует взаимодействия (притяжение атомов или молекул) внутри однородной фазы. Работа когезии  $W_k = 2\sigma_{21}$  – работа, затрачиваемая на обратимый изотермический разрыв тела единичного сечения (рис. 2.4, *б*).

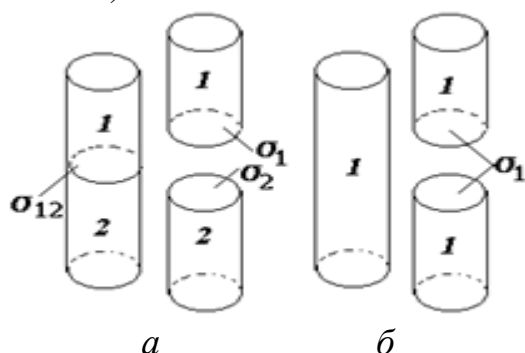


Рис. 2.4. Схема работы: *a* – адгезии; *б* – когезии

Изменение энергии системы в результате адгезии выражает уравнение Дюпре, которое отражает закон сохранения энергии при адгезии:  $W_a = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}$ , где  $W_a$  – работа адгезии;  $\sigma_{21}, \sigma_{31}$  и  $\sigma_{23}$  – соответственно поверхностное натяжение жидкости и твердого тел на границе с воздухом и межфазное натяжение на границе жидкости с твердым телом.

Условие растекания одной жидкости по другой по правилу Гаркинса:  $W_a > W_k$ ; коэффициент растекания  $= W_a - W_k$ ; Результатом адгезионно-когезионных взаимодействий являются такие поверхностные явления, как склеивание, прилипание, смачивание, растекание,

**Смачивание** – поверхностное явление, которое возникает в результате межмолекулярного взаимодействия при контакте одновременно трех фаз: газообразной, жидкой и твердой (или две жидкости и воздух). Характеристикой смачивания служит краевой угол смачивания  $\theta$  (рис. 2.5). Краевой угол  $\theta$  отсчитывается в сторону жидкости, а при избирательном смачивании – в сторону более полярной жидкости. Если  $\theta < 90^\circ$  – поверхность смачивается данной жидкостью; если  $\theta > 90^\circ$  – поверхность данной жидкостью не смачивается.

Результат смачивания (поведение жидкости и форма капли) зависит от соотношения сил поверхностного натяжения на межфазных поверхностях. Когда силы уравниваются друг друга, образуется капля определенной формы и устанавливается равновесный краевой угол (рис. 2.5). Условие равновесного смачивания выражается уравнением Юнга  $\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cos\theta$ , где  $\sigma_{2,1} \cos\theta$  – проекция вектора силы  $\sigma_{2,1}$  на плоскость.

Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно проводят сопоставление с водой. По величине краевого угла при избирательном смачивании все твердые тела делят на группы: **гидрофильные (олеофобные)** материалы (со стороны воды  $\theta < 90^\circ$ ) – лучше смачиваются водой, чем неполярными жидкостями: кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы.

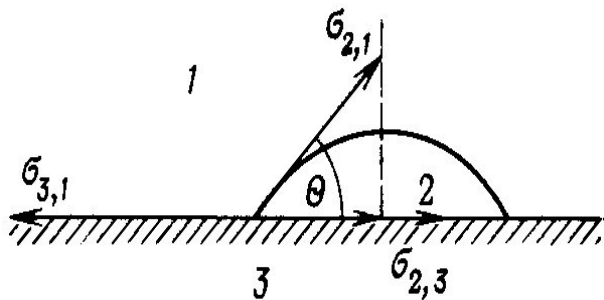


Рис. 2.5. Смачивание и краевой угол в условиях равновесия: 1 – газ; 2 – жидкость; 3 – твердое тело

**Гидрофобные (олеофильные)** материалы (со стороны воды  $\theta > 90^\circ$ ) лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: графит, уголь, сера, органические соединения с большим содержанием углеводородных групп. Смачиванием можно управлять с помощью ПАВ (вспомните свойство дифильности ПАВ), можно изменять смачивание, придавая поверхности шероховатость.

Рассмотрите механизм этих процессов, их практическое значение.

Смачивание сопровождается тепловым эффектом. Теплоты смачивания используют для оценки поверхностных свойств тела и количественной характеристики смачиваемости волокнистых, пористых тел:

$$\frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda_v} = \beta,$$

где  $\lambda_{H_2O}$  и  $\lambda_v$  полная интегральная теплота смачивания водой и углеводородом соответственно;  $\beta$  – термический коэффициент смачивания (или **коэффициент фильности**). Если  $\beta > 1$ , то тело гидрофильно, при  $\beta < 1$  – тело гидрофобно.

При сопоставлении уравнений Юнга и Дюпре получим

$$W_a = \sigma_{21}(1 + \cos \theta).$$

Это выражение называют уравнением Дюпре – Юнга. Используя его, можно вычислить  $W_a$  по экспериментально измеренным значениям  $\sigma_{21}$  и  $\cos \theta$ . С учетом  $W_k = 2\sigma_{21}$  уравнение Дюпре – Юнга принимает вид

$$W_a = 0,5W_k(1 + \cos \theta).$$

Таким образом, адгезионные силы стремятся растянуть каплю, в то время как силы когезии стягивают каплю, препятствуя растеканию, и условие смачивания можно выразить через работы адгезии и когезии:

$$W_a > 0,5W_k.$$

**Эффект Марангони** – явление переноса вещества вдоль границы раздела двух сред, возникающее вследствие наличия градиента поверхностного натяжения. Градиент поверхностного натяжения может быть вызван градиентом концентрации (например, ПАВ), и тогда наблюдается перетекание жидкости из области с низким поверхностным натяжением в область, где высокое поверхностное натяжение.

**Флотация** – это метод разделение мелких твердых частиц или выделение капель дисперсной фазы из эмульсий, или извлечение тонкоизмельченных частиц из жидкости. Флотация основана на различной смачиваемости частиц (капель) жидкостью и на их избирательном прилипанию к пузырькам газа (воздуха). Флотирующая сила ( $\Phi$ ) равна

$$\Phi = \sigma_{23} + \sigma_{21} - \sigma_{31},$$

Используя уравнение Юнга в виде  $\sigma_{23} - \sigma_{31} = -\sigma_{21} \cos \theta$ , получим

$$\Phi = \sigma_{21} - \sigma_{21} \cos \theta = \sigma_{21} (1 - \cos \theta).$$

Таким образом, адгезия между частицей и пузырьком зависит от краевого угла смачивания. Если частица гидрофильна, то действует сила, втягивающая ее в жидкость. Если же частица не смачивается, то она выталкивается из воды.

**Капиллярные явления.** В коллоидных системах вследствие высокой дисперсности поверхность раздела между фазами сильно искривлена. Дайте определение понятию кривизны поверхности. Объясните знак кривизны поверхности. Для частиц произвольной формы кривизна  $H$  определяется как половина значения производной площади поверхности  $s$  по объему  $V$ :  $H = \pm 1/2(ds/dV)$ . При искривлении границы раздела фаз происходит изменение площади поверхности и объема фаз и возникает капиллярное давление  $\Delta p = p_2 - p_1$  (разность давлений в соприкасающихся фазах). Звисимость капиллярного давление от кривизны поверхности отражает закон Лапласа

$$\Delta p = \pm \sigma (ds/dV).$$

Выбор знака в правой части уравнения определяется знаком кривизны поверхности. Согласно закону Лапласа, жидкость, ограниченная выпуклой поверхностью (кривизна  $H > 0$ ), находится под бóльшим давлением, чем под плоской поверхностью при тех же условиях, и наоборот. Для жидкости со сферической поверхностью раздела закон Лапласа имеет вид

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

Следовательно: чем меньше  $r$ , тем больше кривизна поверхности и выше капиллярное давление  $\Delta p$ .

**Капиллярное поднятие. Формула Жюрена.** Под действием капиллярного давления происходит перемещение жидкости в капиллярно-пористых системах. Жидкость будет перемещаться по капиллярам, пока капиллярное давление не уравновесится гидростатическим давлением столбика жидкости высотой  $h$ .

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} = (\rho - \rho_0) gh,$$

где  $\rho$  – плотность жидкости;  $\rho_0$  – плотность газовой фазы;  $g$  – ускорение свободного падения;  $r$  – радиус мениска.

Если мениск жидкости в капилляре вогнутый ( $\theta < 90^\circ$ ,  $\cos\theta > 0$ ), дополнительное (лапласовское) давление  $\Delta p$  стремится растянуть жидкость и поднимает ее в капилляре на некоторую высоту  $h$ . И, наоборот, при  $\theta > 90^\circ$ ,  $\cos\theta < 0$  дополнительное давление направлено внутрь жидкости, уровень жидкости в капилляре понижается. Чтобы высоту капиллярного поднятия связать с характеристикой смачивания, надо выразить радиус мениска через угол смачивания  $\theta$  и радиус капилляра  $r_k$  ( $r_k = r \cos\theta$ ), и тогда получим формулу Жюрена

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_k (\rho - \rho_0) g}.$$

Для плоского капилляра, в котором образуется цилиндрический мениск (например, при погружении в жидкость двух плоскопараллельных пластин), в уравнении учитывается расстояние между стенками капилляра.



С изменением кривизны поверхности (дисперсности, удельной поверхности) меняется свободная энергия системы, что находит своё отражение в изменении давления насыщенного пара над веществом по уравнению Кельвина

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{ds}{dV},$$

где  $p$  – давление насыщенного пара над поверхностью, имеющей кривизну;  $p_s$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью;  $V_m$  – молярный объём вещества в конденсированном состоянии;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Проанализируйте, как зависит величина давления насыщенного пара над искривленной поверхностью от величины и знака кривизны поверхности. При сферической кривизне поверхности уравнение Кельвина принимает вид

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{\sigma V_m}{RT r}.$$

При образовании в поре (капилляре) вогнутого сферического мениска с отрицательной кривизной давление пара над ним будет описываться **уравнением капиллярной конденсации** – так называют уравнение Кельвина в форме

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{\sigma V_m \cdot \cos \theta}{RT r}.$$

**Методы определения поверхностного натяжения** на границе раздела жидкость – газ делятся на две группы: динамические (кинетические) и статические. К динамическим методам относятся: метод наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод Ребиндера); метод счета капель (стагмометрический метод); метод отрыва кольца; метод пластинки Вильгельми и др. Из статических методов наиболее известным является метод поднятия жидкости в капилляре.

**Метод наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод Ребиндера)** является наиболее удобным, универсальным и точным. В основе определения поверхностного натяжения  $\sigma$  лежит уравнение Лапласа

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

Наибольшее давление ( $p$ ), необходимое для отрыва пузырька воздуха от капилляра, погруженного в жидкость, пропорционально поверхностному натяжению ( $\sigma$ ) этой жидкости:  $\sigma = kp$ , где  $k$  – константа. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости ( $\sigma_x$ ) определяют относительным способом: находят наибольшее давление пузырька газа в чистой воде ( $p_0$ ) и в исследуемой жидкости ( $p_x$ ). Расчет поверхностного натяжения проводят, измеряя разности высот манометрической жидкости при проскоке газового пузырька в воду ( $h_0$ ) и исследуемую жидкость ( $h_x$ ):

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_0} = \frac{p_x}{p_0} = \frac{h_1}{h_0}, \quad \text{отсюда} \quad \sigma_1 = \sigma_0 \frac{p_x}{p_0} = \sigma_0 \frac{h_1}{h_0}.$$

**Сталагмометрический метод (метод счета капель).** Определение поверхностного натяжения проводят посредством счета капель, образующихся при вытекании определенного объема жидкости из сталагмометра. При вытекании жидкости из капилляра сталагмометра вес образующейся капли ( $P$ ) в момент отрыва капли равен силе ( $F$ ), стремящейся удержать каплю. Сила, стремящаяся удержать каплю, пропорциональна поверхностному натяжению ( $\sigma$ ) вытекающей из капилляра жидкости и уравнивается весом капли:  $\sigma = \frac{Vg}{2\pi R} \left( \frac{\rho}{n} \right)$ . Для каждого сталагмометра величина  $\frac{Vg}{2\pi R} = const$ . Поверхностное натяжение определяют относительным методом, подсчитывая количество капель исследуемой и стандартной (воды) жидкостей. Тогда  $\sigma_1 = \sigma_0 \frac{n_0 \cdot \rho_x}{n_x \cdot \rho_0}$ .

**Метод капиллярного поднятия жидкости.** При погружении в жидкость капилляра уровень жидкости, смачивающей стенки капилляра, выше, чем ее аналогичный уровень в широком сосуде. При этом уровень жидкости в капилляре тем выше, чем меньше радиус капилляра. Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то жидкость в капилляре будет опускаться. Высоту капиллярного поднятия (опускания) жидкости в капилляре рассчитывают по уравнению Жюрена

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_k (\rho - \rho_0) g}$$

На практике краевой угол смачивания  $\theta$  часто не известен. В этом случае принимают, что жидкость полностью смачивает стенки капилляра (полное смачивание), следовательно,  $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos \theta = 1$ , тогда уравнение Жюрена приобретает вид

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$$

и поверхностное натяжение будет  $\sigma = \frac{h\rho g R}{2}$ .

### Примеры решения задач

**Пример 1.** Рассчитайте полную (внутреннюю) поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55 % (мас) и дисперсностью 3 мкм<sup>-1</sup> при температуре 313 К. Плотность бензола 0,858 г/см<sup>3</sup>, межфазное поверхностное натяжение 26,13 мДж/м<sup>2</sup>, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола  $d\sigma/dT = -0,13$  мДж/(м<sup>2</sup>·К).

**Решение.** 1. Полная поверхностная энергия единицы поверхности описывается уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_p$$

2. Общая межфазная поверхность дисперсной системы связана с массой бензола и дисперсностью выражением  $s = \frac{6Dm}{\rho}$ .

3. Масса бензола в 5 г эмульсии с учетом концентрации равна  $m = 5 \text{ г} \cdot 0,55 = 2,75 \text{ г}$ . 4. Полная поверхностная энергия эмульсии бензола равна

$$U^s = (\sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_p) \cdot S = (\sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_p) \frac{6Dm}{\rho}$$

$$U^s = \left[ 26,13 \text{ мДж/м}^2 - 313 \text{ К} \left( -0,13 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \right) \right] \frac{6 \cdot 3 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \cdot 2,75 \text{ г}}{0,858 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3} = 3,8 \text{ Дж}$$

**Ответ:**  $U^s = 3,8 \text{ Дж}$ .

**Пример 2.** Теплота смачивания угля водой равна 24,68 кДж/кг, а бензолом 66,94 кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

**Решение.** Уголь относится к капиллярно-пористым телам. Оценить смачиваемость таких систем посредством измерения краевого угла смачивания не представляется возможным. Смачивание всегда сопровождается выделением теплоты, поэтому для сравнительной оценки смачиваемости водой твердой поверхности используем термический коэффициент смачивания  $\beta$ , который в нашем случае равен отношению удельных теплот смачивания во-

$$\text{дой и бензолом: } \beta = \frac{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}}{\lambda_{\text{бенз}}} = \frac{24,685 \text{ Дж/кг}}{66,946 \text{ кДж/кг}} = 0,37 < 1,$$

**Ответ:**  $\beta < 1$ , следовательно, поверхность угля гидрофобна.

**Пример 3.** Определите, будет ли растекаться сероуглерод  $\text{CS}_2$  по воде, если работа когезии для сероуглерода равна  $0,0628 \text{ Дж/м}^2$ , а работа адгезии сероуглерода к воде равна  $0,0558 \text{ Дж/м}^2$ .

**Решение.** Растекание возможно при условии, что работа адгезии будет больше работы когезии:  $W_a \geq W_k$ . Адгезионные силы характеризуют молекулярное взаимодействие между поверхностями воды и сероуглерода и стремятся растянуть каплю, тем самым увеличивая поверхность раздела «вода – сероуглерод». В то же время силы когезии, действующие внутри капли сероуглерода, стягивают ее, препятствуя растеканию, и результат смачивания будет зависеть от соотношения работ адгезии и когезии.

Коэффициент растекания  $f = W_a - W_k = 0,0558 - 0,0628 = -0,007$ .

**Ответ:**  $f < 0$ , следовательно, сероуглерод не растекается по воде.

**Пример 4.** Рассчитать капиллярное давление воды ( $\sigma \approx 73 \text{ мДж/м}^2$ ) в капле тумана радиусом 100 нм.

**Решение.** Фазы, разделенные искривленной поверхностью, могут находиться в равновесии только при *разных давлениях* внутри фаз. Это условие отражает закон Лапласа (для жидкой фазы со сферической поверхностью раздела)

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r},$$

где  $\Delta p$  – капиллярное или лапласовское давление.

В тумане (дисперсная система типа Ж/Г) поверхность раздела между каплей воды и воздухом искривлена – со стороны воды поверхность выпуклая, поэтому жидкость в капле находится под бóльшим давлением, чем под плоской поверхностью. Чем выше дисперсность системы (меньше  $r$ ), тем больше кривизна поверхности и выше капиллярное давление.

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \cdot 73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{100 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 1,46 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2 = 1,46 \cdot 10^6 \text{ Па} = 14,1 \text{ атм.}$$

$$(1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}; \quad 1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па} = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ атм}).$$

**Ответ:**  $\Delta p = 14,1 \text{ атм.}$

**Пример 5.** Вычислите поверхностное натяжение анилина при 292 К, если методом наибольшего давления пузырька газа получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду составляет  $11,82 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ , а в анилин равно  $7,12 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ . Поверхностное натяжение воды  $72,55 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

**Решение.** По мере роста пузырька воздуха, выдуваемого в жидкость через капилляр, радиус кривизны поверхности пузырька уменьшается до радиуса капилляра, а внешнее избыточное давление растет и становится максимальным  $\Delta p_{\text{max}}$  и равным капиллярному (лапласовскому) давлению:  $\Delta p_{\text{max}} = \Delta p = 2\sigma/r$ .

Это выражение используют для определения поверхностного натяжения

$$\sigma = \Delta p_{\text{max}} \frac{r}{2}.$$

Для двух объектов (при условии постоянства параметров эксперимента) соблюдается соотношение

$$p_x/p_0 = \sigma_x/\sigma_0,$$

где  $p_0$  и  $\sigma_0$  – давление и поверхностное натяжение воды. Поверхностное натяжение анилина рассчитываем по уравнению

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{p_x}{p_0} = 72,55 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} \frac{7,12 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{11,82 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2} = 43,7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

**Ответ:** поверхностное натяжение анилина равно 43,7 мН/м. Справочные данные:  $\sigma_{\text{анилина}} = 42,7 \text{ мН/м}$  ( $T = 293 \text{ К}$ ).

**Пример 6.** Рассчитать высоту капиллярного поднятия воды в стеклянном капилляре диаметром 1,5 мм и 1,5 мкм. Поверхность капилляра гидрофильная, кривизна поверхности  $H < 0$ ,  $\cos \theta = 1$ , поверхностное натяжение воды при температуре 25 °С равно 71,97 мДж/м<sup>2</sup>, плотность воды при этой температуре равна  $\rho = 0,997$  г/см<sup>3</sup>.

**Решение.** Под действием капиллярного давления происходит перемещение жидкости в капиллярно-пористых системах. В капилляре, смачиваемом водой, формируется вогнутый мениск (поверхность жидкости имеет отрицательную кривизну). Жидкость в капилляре оказывается под меньшим давлением, чем жидкость под плоской поверхностью в широкой части сосуда, на величину  $\Delta p$ . Дополнительное (лапласовское) давление  $\Delta p$  стремится растянуть жидкость и поднимает ее в капилляре. Жидкость будет перемещаться по капиллярам, пока капиллярное давление не уравновесится гидростатическим давлением столбика жидкости высотой  $h$ :

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} = (\rho - \rho_0) gh.$$

По формуле Жюрена

$$\sigma = \frac{hr_k(\rho - \rho_0)g}{2\cos\theta}.$$

рассчитаем высоту поднятия жидкости  $h_1$  в капилляре радиусом  $r_1 = 0,75 \cdot 10^{-3}$  м и  $h_2$  в капилляре радиусом  $r_2 = 0,75 \cdot 10^{-6}$  м, плотность воздуха принимаем равной нулю.

$$h_1 = \frac{2 \cdot 71,97 \cdot 10^{-3}}{0,75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,997 \cdot 10^3 \cdot 9,8} = 19,6 \cdot 10^{-3} \text{ м} \approx 2 \text{ см.}$$

$$h_2 = \frac{2 \cdot 71,97 \cdot 10^{-3}}{0,75 \cdot 10^{-6} \cdot 0,997 \cdot 10^3 \cdot 9,8} = 19,6 \text{ м} \approx 20 \text{ м.}$$

**Ответ:** чем больше кривизна поверхности (меньше радиус капилляра), тем больше высота капиллярного поднятия жидкости.

**Пример 7.** Рассчитать величину и определить направление силы взаимодействия, действующей между пластинами, частично погруженными в воду. Размеры пластин  $10 \times 10$  см; ширина зазора между ними 1 мкм, поверхность смачивается водой.

**Решение.** Так как поверхность пластин смачивается жидкостью, то между ними сформировался цилиндрический вогнутый мениск, возникает отрицательное капиллярное давление, равное

$$\Delta p = -\frac{\sigma}{r} = -\frac{2\sigma}{d}.$$

Сила, действующая между пластинами равна  $F = |\Delta p \cdot s|$ ,

$$F = \frac{2\sigma}{d} s = \frac{2 \cdot 72,75 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-6}} 10^{-2} = 1455 \text{ Н.}$$

**Ответ:** так как кривизна вогнутой поверхности отрицательная, то под действием капиллярного давления жидкость вытягивается из зазора между пластинами, толщина жидкой прослойки уменьшается, и сила, действующая между пластинами, сжимает пластины.

## 2.5. Адсорбционные равновесия

Адсорбция – это изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой в результате его перераспределения. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция – **адсорбент**, адсорбирующееся вещество – **адсорбат**. **Процессы адсорбции энергетически выгодны** – свободная поверхностная энергия системы уменьшается. В процессе адсорбции устанавливается **адсорбционное равновесие**. Условием равновесия является равенство химических потенциалов адсорбата в обеих фазах. В зависимости **от агрегатного состояния смежных фаз** различают следующие типы адсорбции: а) «**твердое тело – газ**» – адсорбатом является компонент газовой фазы; б) «**твердое тело – жидкость**» – адсорбируются компоненты жидкой фазы; в) «**жидкость – жидкость**» – адсорбция идет на границе раздела двух несмешивающихся или ограниченно смешивающихся жидкостей; г) «**жидкий раствор – газ**» – происходит самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое жидкого адсорбента ( $n_s$ ) по сравнению с концентрацией его в объеме жидкой фазы ( $n_v$ ), т. е. вещество распределяется таким образом, что  $n_s \neq n_v$ .

В случае адсорбции из раствора на твердом адсорбенте различают: а) **молекулярную адсорбцию**, когда вещество концентрируется в поверхностном слое в виде молекул – это адсорбция неэлектролитов; б) **ионную адсорбцию**.

В зависимости от характера адсорбционных сил различают **физическую и химическую** (хемосорбцию). **Физическая адсорбция** не сопровождается существенными изменениями молекул адсорбата. Тепловой эффект мал, порядка 10 – 30 кДж/моль. **Физическая адсорбция обратима**, обратный процесс – **десорбция**. **Химическая адсорбция** или хемосорбция обусловлена химическим взаимодействием молекул адсорбата и адсорбента. Различают **локализованную и нелокализованную** адсорбцию. При локализованной мономолекулярной адсорбции величина адсорбции при больших концентрациях или давлениях достигает предельного значения. Эту величину **называют емкостью монослоя**.

**Количественной характеристикой** процесса адсорбции служат в основном две величины: а) **абсолютная адсорбция** – измеряется количеством или массой адсорбата, приходящемся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента; эту величину принято обозначать буквой  $A$  или  $a$ ; б) **гиббсовская адсорбция** – определяется **избытком** вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в эквивалентном объеме фазы, также отнесенным к единице площади поверхности или единице массы адсорбента; она обозначается буквой  $\Gamma$ . Удель-

ной адсорбцией называют количество адсорбированного вещества, отнесенного к единице поверхности или единице массы адсорбента. **Единицами измерения адсорбции** являются моль/м<sup>2</sup>; г/м<sup>2</sup>; моль/кг. Соотношение между  $A$  и  $\Gamma$  для поверхностного слоя толщиной  $h$  отражает уравнение

$$A_i = \Gamma_i + c_i h.$$

Если концентрация адсорбата в поверхностном слое значительно больше, чем в объеме  $n_s > n_v$ , то можно принять  $A = \Gamma$ . Для аналитического и графического описания адсорбции в основном используют **изотерму адсорбции** – зависимость величины адсорбции от концентрации  $c$  (парциального давления  $p$ ) адсорбата при  $T = const$

$$A = f(c)_T = \phi(p)_T.$$

В самом простом случае адсорбции изотерма представляет собой зависимость, согласно которой величина адсорбции плавно возрастает с увеличением концентрации адсорбата (рис. 2.6). Если адсорбция локализованная, то на поверхности адсорбента образуется предельно насыщенный **мономолекулярный адсорбционный слой**. Процесс адсорбции сопровождается **снижением** поверхностного натяжения.

**Уравнение Фрейндлиха.** Равновесие при молекулярной адсорбции на твердой гладкой поверхности или из раствора удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$a = \frac{x}{m} = Kc^{1/n}; \quad a = \frac{x}{m} = Kp^{1/n}$$

где  $a = x/m$ , моль/кг – удельная адсорбция;  $K$  и  $n$  – постоянные.

Константы эмпирического уравнения определяется по экспериментальным данным.

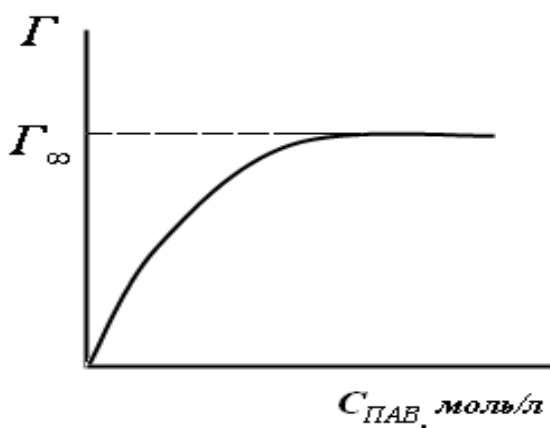


Рис. 2.6. Изотерма адсорбции

Применимость этого уравнения ограничивается только областью средних концентраций, так как при очень малых концентрациях, а также в области концентраций, близких к предельной,  $1/n$  является функцией концентрации (давления) и вид кривой, рассчитанной по эмпирическому уравнению, не совпадает с экспериментально полученной изотермой адсорбции.

**Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.** Теоретически обоснованное уравнение изотермы адсорбции газа на твердой поверхности

вывел Ленгмюр. *Следует рассмотреть основные положения* теории Ленгмюра, на основании которых адсорбционный процесс представлен как образование *адсорбционного комплекса* ( $\overline{AB}$ ) из активного центра ( $\overline{A}$ ) и молекулы адсорбата ( $B$ ):  $\overline{A} + B = \overline{AB}$ , и получено аналитическая зависимость адсорбции  $A$  от давления  $p$  (или концентрации  $C$ ) адсорбата – *уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра*:

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}; \quad A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где  $A_{\infty}$  – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя);  $K$  – постоянная, характеризующая поверхностную активность адсорбата. Уравнение Ленгмюра (в отличие от уравнения Фрейндлиха) применимо в области всей изотермы. Для нахождения констант  $K$  и  $A_{\infty}$  графическим способом уравнение Ленгмюра приводят к линейной форме типа  $y = a + bx$ .

По значению  $A_{\infty}$  может быть найдена удельная активная поверхность, если известна  $s_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой газа или ПАВ в насыщенном монослое:

$$s_{уд} = A_{\infty} N_A s_0.$$

**Обобщение уравнений Гиббса, Ленгмюра и Шишковского.** Термодинамическое уравнение Гиббса для разбавленных растворов в сочетании с уравнением адсорбции Ленгмюра позволяет теоретически описать зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации ПАВ. Приравняв правые части этих уравнений:

$$-\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$-\partial \sigma = \Gamma_{\infty} RT \frac{K}{1 + Kc} \partial c, \quad -\int_{\sigma_0}^{\sigma} \partial \sigma = \Gamma_{\infty} RT \int_0^c \frac{K}{1 + Kc} dc = \Gamma_{\infty} RT \int_0^c \frac{dc}{(1/K) + c},$$

получим

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + Kc).$$

Полученное уравнение совпадает по форме с эмпирическим уравнением Шишковского для растворов ПАВ

$$\sigma = \sigma_0 - b \ln(1 + ac).$$

Из сопоставления уравнений следует физический смысл эмпирических коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения Шишковского:  $b = \Gamma_{\infty} RT$ ;  $a = K$ , из чего следует, что коэффициент  $b$  определяется величиной предельной адсорбции. Коэффициент  $a = K$  характеризует поверхностную активность. При определенных условиях уравнение Шишковского можно записать в линейной форме

$$\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma = b \ln a + b \ln c,$$



откуда следует, что зависимость  $\Delta\sigma = f(\ln c)$  линейна. Построив эту зависимость по экспериментальным данным, можно графическим способом определить значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении Шишковского, а затем константы уравнения Ленгмюра  $K$  и  $\Gamma_\infty$ .

**Теория полимолекулярной адсорбции Поляни.** При изучении адсорбции газов и паров получены изотермы S-образной формы (рис. 2.6), откуда видно, что начиная с некоторой величины давления, адсорбция не заканчивается после образования монослоя.

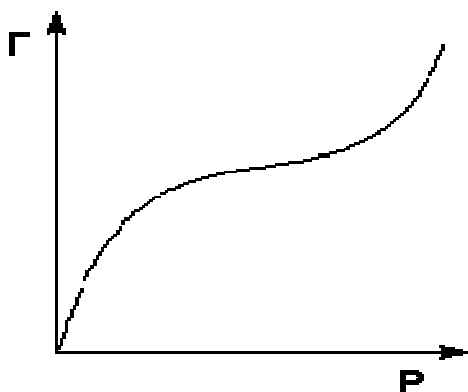


Рис. 2.6. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Для объяснения этого явления Поляни в 1915 г. предложил теорию полимолекулярной адсорбции, которую называют также потенциальной. Сравните механизмы адсорбции по теориям Поляни и Ленгмюра. Согласно теории Поляни процесс адсорбции аналогичен **сжатию** молекул адсорбата в некотором поле адсорбционных сил вблизи поверхности адсорбента.

Тогда  $V = AV_M$ , где  $V_M$  – молярный объем адсорбата в жидком состоянии, м<sup>3</sup>/моль;  $A$  – величина адсорбции. Количественной характеристикой поля адсорбционных сил принят **адсорбционный потенциал  $\epsilon$** , равный **работе сжатия одного моля газа или пара от равновесного давления  $P$  в объеме до давления насыщения  $P_s$** .

$$\epsilon = RT \ln(P_s/P).$$

Функциональная зависимость адсорбционного потенциала от объема адсорбированного вещества получила название **потенциальной (или характеристической) кривой адсорбции** (рис.2.7). Каждой точке изотермы адсорбции соответствуют определенные значения  $A$  и  $\ln(p/p_s)$ , по которым можно рассчитать значения  $V$  и  $\epsilon$ .



Рис. 2.7. Характеристическая (потенциальная) кривая адсорбции

Характеристические кривые, построенные по экспериментальным данным изотерм, обладают свойством **инвариантности** по отношению к температуре. Для одного пористого адсорбента и группы адсорбатов-гомологов справедливо выражение:  $\varepsilon / \varepsilon_0 = \beta = \text{const}$ , где  $\varepsilon_0$  – адсорбционный потенциал адсорбата, принятого за стандарт;  $\beta$  – **коэффициент аффинности**.

**Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ** Современная обобщенная теория полимолекулярной адсорбции была разработана в 1935 – 1940 гг. Брунауэром, Эмметом и Теллером. Эта теория получила название **теории БЭТ** по первым буквам имен авторов.

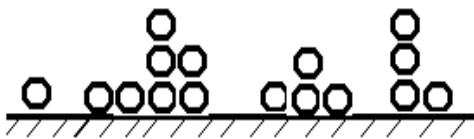


Рис. 2.8. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ

Адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов – цепей молекул, первый слой которых связан с поверхностью адсорбента (рис. 2.8).

На основании принятых положений теории (сравните с теорией Ленгмюра), получено **уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ**:

$$A = \frac{A_{\infty} C (p/p_s)}{(1 - p/p_s)[1 + (C - 1)(p/p_s)]},$$

где  $A$  – равновесная адсорбция;  $A_{\infty}$  – емкость первого адсорбционного монослоя);  $p/p_s$  – относительное давление пара адсорбата;  $C$  – константа, характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое.

Для расчета параметров адсорбции по теории БЭТ уравнение применяют в линейной форме

$$\frac{p/p_s}{A(1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{(C - 1)}{A_{\infty} C} (p/p_s)$$

и по экспериментальным данным строят зависимость. Решение уравнения БЭТ позволяет определить удельную поверхность адсорбента. Определив  $A_{\infty}$  для паров простых веществ (азот, аргон, криптон) при низких температурах,  $s_{уд}$  определяют по формуле

$$s_{уд} = A_{\infty} N_A s_0,$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

**Адсорбция на пористых адсорбентах.** Пористые тела относятся к связнодисперсным системам типа «твердое тело – газ». К пористым телам относят такие распространенные адсорбенты, как активированные угли, силикагели, алюмогели, цеолиты. Системы с капиллярно-пористой структурой, например, волокно и волокнистые материалы, кожа и изделия из кожи также являются системами с высокоразвитой поверхностью. Следует усвоить классификацию пористых тел. Особенности адсорбции на пористых телах зависят от структурного фактора (размера и типа пор).

**Адсорбция на переходнопористых телах.** Для термодинамического описания адсорбции в переходнопористых телах применяется **потенциальная теория Поляни**. В переходнопористых телах адсорбция протекает в адсорбционном поле в соответствии с моделью **полимолекулярной адсорбции**. В случае адсорбции на переходнопористых телах по сравнению с макропористыми резко **возрастает роль структурного фактора**. С ростом дисперсности (увеличением кривизны) при адсорбции сильнее проявляется действие **капиллярных сил**, связанное со сродством адсорбата к адсорбенту. В этом случае возникает **отрицательное капиллярное давление**, наблюдается «втягивание» адсорбата в поры. Эффект капиллярного удерживания возрастает пропорционально уменьшению размера пор. При достижении определенной степени заполнения мезопор и критического значения давления паров адсорбция протекает **по механизму капиллярной конденсации**. Капиллярная конденсация описывается **уравнением Томсона (Кельвина)**

$$RT \ln(p_s/p) = 2 \sigma V_M/r_m.$$

С учетом выражения для адсорбционного потенциала уравнение Томсона (Кельвина) записывают в виде

$$\varepsilon = 2 \sigma V_M/r_m.$$

Капиллярную конденсацию используют для определения размеров пор адсорбента.

Особенности адсорбции на **микропористых телах** учтены и положены в основу **теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)**, разработанной М. М. Дубининым с сотрудниками. По ТОЗМ каждый микропористый адсорбент характеризуется двумя параметрами: общим объемом микропор  $W_0$  и характеристической энергией адсорбции  $E$ . Принимая во внимание, что  $W = aV_M$ ;  $\varepsilon = -RT \ln(p/p_s)$ , функцию  $W = W_0 \exp(-\varepsilon/E)^n$ , записывают как функцию величины адсорбции от равновесного давления – уравнение ТОЗМ:

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{-RT \ln \frac{p}{p_s}}{E} \right)^n \right].$$

**Температурная инвариантность** характеристической кривой позволяет определить предельную величину адсорбции  $a_0$  при любой температуре  $T$ , если она определена при температуре  $T_0$ . Подобие характеристических кривых для различных адсорбатов ( $\varepsilon/\varepsilon_0 = \beta = \text{const}$ ) позволяет рассчитать изотерму адсорбции любого пара по одной измеренной стандартной изотерме адсорбции. Для пересчета изотерм адсорбции с одного адсорбата на другой приближенно допускают, что

$$a_{01}/a_{02} \approx V_1/V_2 \text{ и } E_1/E_2 \approx \Pi_1/\Pi_2 = \beta,$$

где  $\Pi$  – парахор.

Как правило, для расчетов параметров адсорбции на углеродных адсорбентах стандартным сорбентом принимают бензол;  $n = 2$ ;  $\varepsilon = -\Delta\mu = -RT \ln(p/p_s)$ , и тогда уравнение ТОЗМ принимает вид

$$a = a_0 \exp [ - (-\Delta\mu / \beta E_0)^2 + \alpha (T - T_0) ].$$

**Адсорбция ионов.** Адсорбция ионов или ионная адсорбция реализуется при контакте твердого адсорбента с раствором электролита. Ионная адсорбция избирательна. Избирательность ионной адсорбции сформулирована в **правиле Пескова – Фаянса**: на твердой поверхности преимущественно будут адсорбироваться ионы, имеющие общую с данной поверхностью атомную группировку (или изоморфную с ней), а также ионы, способные достраивать кристаллическую решетку или замещать в ней ионы, образуя изоморфные соединения. Например, кристаллик иодистого серебра, практически нерастворимого в воде, из раствора  $\text{AgNO}_3$  (или любого раствора, содержащего растворимое соединение серебра –  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  или  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ) адсорбирует ионы  $\text{Ag}^+$ .

Способность ионов к адсорбции зависит от их валентности, размера и степени гидратации. Из ионов одинаковой валентности максимальную адсорбционную способность проявляют ионы наибольшего радиуса. Поливалентные ионы адсорбируются значительно лучше одновалентных. В результате адсорбции ионов поверхность приобретает заряд, который компенсируется ионами противоположного знака (противоионами) – возникает **двойной электрический слой**.

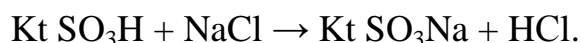
Двойной электрический слой на границе раздела фаз может возникать не только за счет специфической адсорбции, но и в результате **поверхностной электролитической диссоциации ионогенных групп нерастворимой фазы**.

**Ионообменная адсорбция.** При образовании ДЭС потенциалопределяющие ионы и часть противоионов прочно связаны с твердой фазой; ионы же диффузного слоя (противоионы) находятся в тепловом движении, подвижны и могут обмениваться на другие ионы того же знака. Такой процесс получил название ионообменной адсорбции. **Ионообменная адсорбция** – это обратимый гетерогенный процесс стехиометрического обмена ионами между **твердым адсорбентом и раствором электролита**. При обменной адсорб-

ции адсорбент, поглощая определенное количество каких-либо ионов одинакового знака, одновременно выделяет в раствор эквивалентное количество ионов того же знака, но другой природы, **Ионообменная адсорбция избирательна относительно знака обмениваемого иона**: в каждом конкретном случае к обмену способны ионы только определенного знака – катионы или анионы, и это зависит от природы адсорбента. Твердые адсорбенты, способные к ионному обмену, называются ионообменниками или ионитами.

**Иониты** – нерастворимые в воде и органических растворителях материалы, имеющие в своем составе диссоциирующие (ионогенные) группы. Диссоциация ионогенной группы ионита дает ионную пару: фиксированный (потенциалоопределяющий) ион, который ковалентно связан с каркасом (матрицей) ионита, и подвижный противоион, который может обмениваться на ион того же знака, поступающий из «внешнего» раствора. Благодаря эквивалентности обмена ионами обе фазы сохраняют электронейтральность в течение всего процесса. Ионный обмен зависит от *природы* обменивающихся ионов и *концентрации* их во «внешнем» растворе, *количества* ионогенных групп в ионите и их *доступности*, от величины *удельной активной поверхности* ионита и *pH среды*.

Синтетические ионообменные смолы – твердые нерастворимые материалы – представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку (матрицу) с ионообменными функциональными группами. При сокращенном написании ионита матрицу обозначают в общем виде R, а ионогенную группу указывают полностью. Например, сульфокатиониты записывают как  $RSO_3H$ . Здесь R – матрица,  $SO_3^-$  – фиксированный ион,  $H^+$  – противоион. В зависимости от знака обмениваемого иона различают катиониты (обменивают катионы) и аниониты (обменивают анионы) и амфотерные иониты. Катиониты или катионообменные смолы содержат ионогенные группы  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$  и другие; обмениваемый ион  $H^+$ . Аниониты или анионообменные смолы включают группы основного характера: четвертичные аммониевые, третичные сульфониевые, четвертичные фосфониевые основания, третичные, вторичные и первичные амины, обмениваемый ион  $OH^-$ . Обозначив матрицу ионита символом Kt, напишем реакцию ионного обмена при контакте его с раствором NaCl:



К основным физико-химическим свойствам ионитов относятся **обменная емкость, кислотно-основные свойства, селективность, набухаемость**. Важнейшая область применения ионообменных смол – водоподготовка. Методом ионного обмена удаляют из природных вод соли жесткости ( $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ):



Как правило, ионообменная адсорбция обратима. Использование ионов и последующая регенерация могут повторяться многократно.

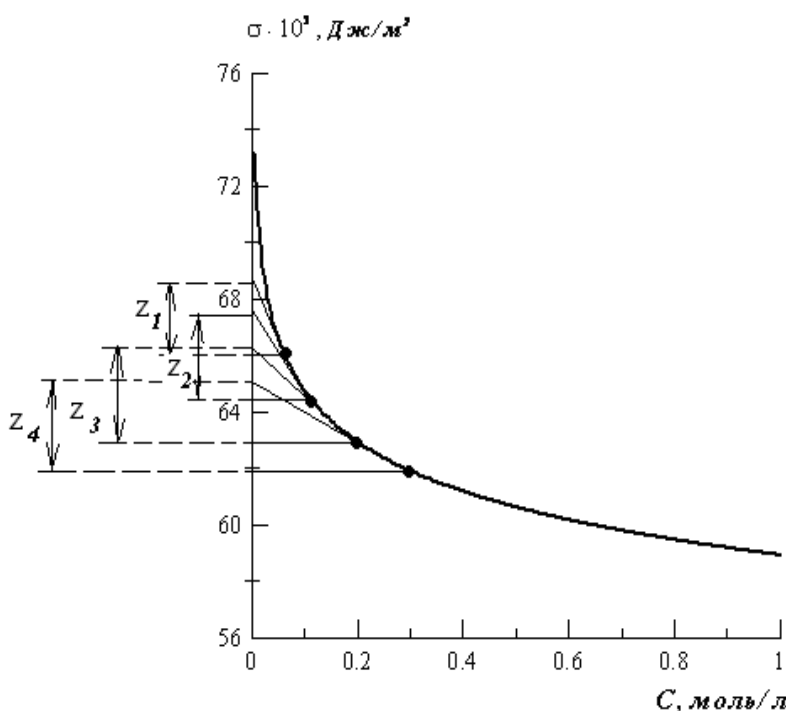
### Примеры решения задач

**Пример 1.** По экспериментальным данным зависимости поверхностного натяжения раствора ПАВ от концентрации рассчитать и построить изотерму адсорбции.

$c$ , моль/л	0,00	0,01	0,1	0,5	1,0
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	72,75	70,02	66,88	61,66	57,28

**Решение.** Для определения величины адсорбции по изотерме поверхностного натяжения воспользуемся уравнением Гиббса  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)$ .

1. По экспериментальным данным строим изотерму поверхностного натяжения.



2. Проводим графическое дифференцирование изотермы. Для этого из нескольких точек кривой  $\sigma = f(c)$  проводим касательные, тангенсы угла наклона которых соответствуют значениям производных  $\partial \sigma / \partial c$  в этих точках. Касательные и прямые, параллельные оси абсцисс, продолжим до пересечения их с осью ординат. Получим отрезки, отсекаемые на оси ординат проведенными линиями.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} = -\operatorname{tg} \alpha = -\frac{Z}{c}.$$

3. Из уравнения Гиббса получим формулу для расчета величины адсорбции  $\Gamma$  при различных значениях  $c$ :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) = -\frac{c}{RT} \left( -\frac{Z}{c} \right) = \frac{Z}{RT}.$$

Результаты расчетов внесем в таблицу и построим изотерму адсорбции ПАВ от концентрации  $\Gamma = f(c)$ .

Результаты расчетов

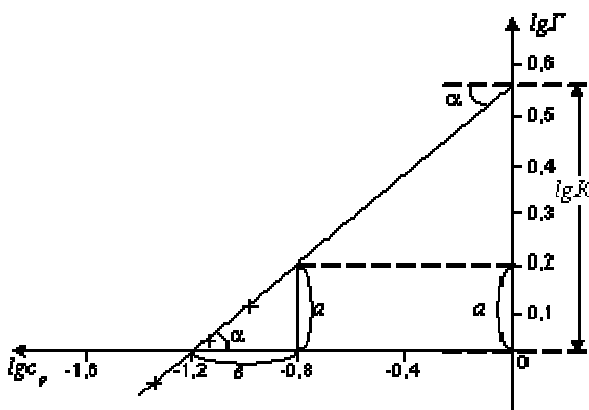
$c$ , моль/л	$Z \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\Gamma \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>
0,1	$68,8 - 66,0 = 2,8$	$\Gamma = \frac{2,8}{8,314 \cdot 293} = 1,15$
0,15	$67,8 - 64,5 = 3,3$	1,35
0,2	$66,4 - 62,9 = 3,5$	1,44
0,3	$65,2 - 61,6 = 3,6$	1,48

**Пример 2.** Используя опытные данные, полученные при адсорбции углем валериановой кислоты из водного раствора при 25 °С, определите графически константы  $K$  и  $1/n$  в уравнении Фрейндлиха:

$c$ , ммоль/см <sup>3</sup>	0,006	0,025	0,053	0,118
$\Gamma$ , ммоль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

**Решение.** 1) Линейной формой уравнения Фрейндлиха является логарифмическая форма:  $\lg \Gamma = \lg K + (1/n) \lg c$ . Находим  $\lg c$  и  $\lg \Gamma$ :

$\lg c$	-2,22	-1,60	-1,28	-0,93
$\lg \Gamma$	-0,36	-0,11	0,02	0,16



2) Строим график в координатах  $\lg \Gamma - \lg c$ . Отрезок  $a$  представляет собой  $\lg K$  в уравнении  $\Gamma = Kc^{1/n}$ , а  $1/n$  является  $\operatorname{tg} \alpha$ . Из графика следует, что  $\lg K = 0,53$ , следовательно,  $K = 3,4$ ;  $\operatorname{tg} \alpha = a/b = 0,404$ ;  $1/n \approx 0,4$ .

Для данного случая уравнение  $\Gamma = Kc^{1/n}$ , можно записать так:  $\Gamma = 3,4c^{0,4}$ .

**Пример 3.** При адсорбции углекислого газа на активированном угле были получены следующие данные:

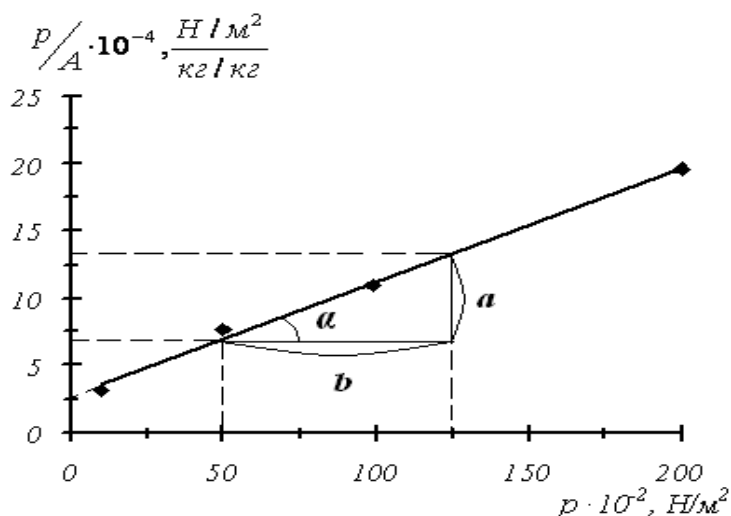
$p \cdot 10^{-2}, \text{ Н/м}^2$	9,9	49,7	99,8	200
$A \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	32,0	70,0	91,0	102,0

Графически определить константы в уравнении Ленгмюра, пользуясь которыми, рассчитать и построить изотерму адсорбции.

**Решение.** 1) Для построения изотермы адсорбции Ленгмюра в линейных координатах рассчитаем отношение  $p/A$  для каждого значения  $p$ :

$p/A, \frac{\text{Н/м}^2}{\text{кг/кг}}$	$3,1 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^4$	$11,0 \cdot 10^4$	$19,6 \cdot 10^4$
--	------------------	------------------	-------------------	-------------------

2) По полученным значениям строим изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра:



3) Графически рассчитываем константы уравнения Ленгмюра:

$$\text{tg} \alpha = 1/A_{\infty}, \quad A_{\infty} = \text{ctg} \alpha = b/a = \frac{75 \cdot 10^2}{(13 - 7) \cdot 10^4} = 0,125 \text{ кг/кг};$$

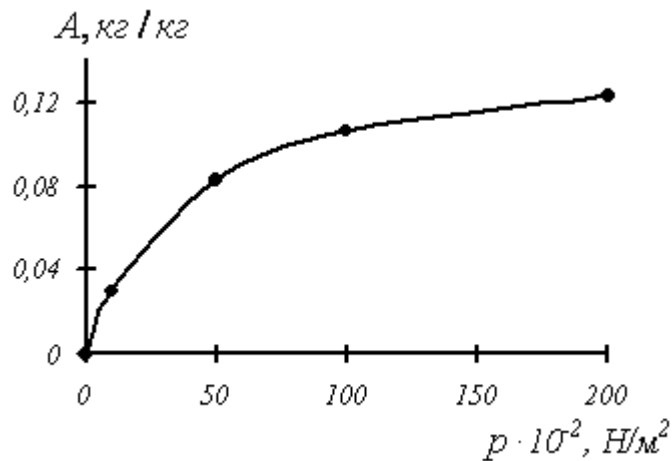
$$\frac{1}{A_{\infty} K} = 2,5 \cdot 10^4 \frac{\text{Н/м}^2}{\text{кг/кг}}; \quad K = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{Н}.$$

4) Рассчитываем величину адсорбции:

$p \cdot 10^{-2}, \text{ Н/м}^2$	$A, \text{ кг/кг}$
9,9	$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp} = 0,125 \frac{3,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{Н} \cdot 9,9 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{1 + 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{Н} \cdot 9,9 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2} = 0,03$
49,7	0,076
99,8	0,095
200	0,108



4) Строим изотерму адсорбции Ленгмюра:



**Пример 4.** При 293 К зависимость поверхностного натяжения от концентрации водного раствора пропилового спирта выражается уравнением Шишковского:  $\sigma = \sigma_0 - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6c)$ . Определите адсорбцию пропилового спирта на поверхности раздела водный раствор – воздух при концентрации 0,25 моль/л.

**Решение.** Из приведенного уравнения Шишковского следует, что  $b = \Gamma_\infty RT = 14,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $a = K = 6,6$ . Подставим коэффициенты уравнения Шишковского в уравнение Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K_c}{1 + K_c} = \frac{b}{RT} \cdot \frac{ac}{1 + ac};$$

$$\Gamma = \frac{14,4 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293} \cdot \frac{6,6 \cdot 0,25}{1 + 6,6 \cdot 0,25} = 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2.$$

**Пример 5.** При обработке данных по адсорбции азота на графитованной саже при 77 К с помощью графика, соответствующего линейному уравнению БЭТ, найдено что тангенс угла наклона прямой составляет  $1,5 \cdot 10^3$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 5 единицам (адсорбция выражена в м<sup>3</sup> на 1 кг адсорбента при нормальных условиях). Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, предполагая, что площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна  $0,16 \text{ нм}^2$ .

**Решение.** 1) Для определения удельной поверхности сажи воспользуемся формулой  $s_{\text{уд}} = s_0 N_A A_\infty$ .

2) Емкость монослоя азота  $A_\infty$  (м<sup>3</sup>/кг) найдем, используя данные графической зависимости адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ. Из условия задания следует:  $\frac{1}{A_\infty C} = 5$ ;  $C = \frac{1}{5A_\infty}$ ;

$\text{tg } \alpha = \frac{C-1}{A_\infty C} = \frac{1}{A_\infty} - \frac{1}{A_\infty C} = 1,5 \cdot 10^3$ ; тогда  $\frac{1}{A_\infty} - \frac{1 \cdot 5A_\infty}{A_\infty} = \frac{1}{A_\infty} - 5 = 1,5 \cdot 10^3$  и емкость монослоя равна  $A_\infty = 6,6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/кг = 0,66 л/кг.

3) При нормальных условиях 1 моль газа занимает объем равный 22,4 л, следовательно  $A_\infty = 0,66 / 22,4 = 0,03$  моль/кг, тогда

$$s_{\text{уд}} = s_0 N_A A_\infty = 0,16 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,03 \text{ моль/кг} = 2900 \text{ м}^2/\text{кг}$$

**Пример 6.** Вычислить предельный адсорбционный объем активированного угля БАУ по изотерме адсорбции бензола:

### Экспериментальные данные

$p/p_s$	$a$ , моль/кг	$p/p_s$	$a$ , моль/кг	$p/p_s$	$a$ , моль/кг
$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,50	$1,63 \cdot 10^{-2}$	2,25	0,327	2,86
$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,77 \cdot 10^{-2}$	2,39	0,460	3,00
$1,21 \cdot 10^{-4}$	1,18	$9,47 \cdot 10^{-2}$	2,56	0,657	3,19
$5,60 \cdot 10^{-4}$	1,55	0,201	2,74	0,847	4,47

Молярный объем бензола  $V_M = 89 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль.

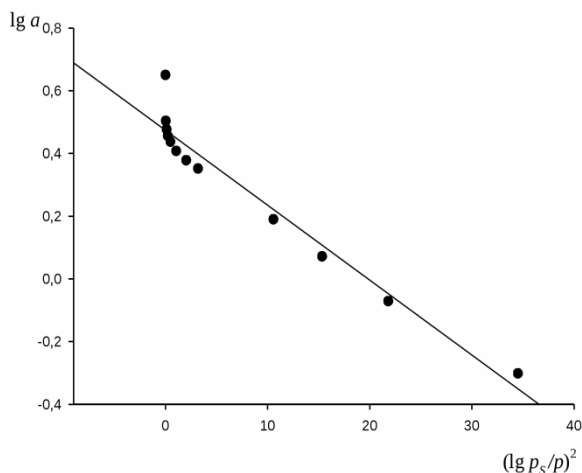
**Решение.** Для решения задачи воспользуемся уравнением ТОЗМ при  $n = 2$ .

1) Проверим применимость уравнения к экспериментальным данным, для чего вычислим  $\lg a$  и  $[\lg(p/p_s)]^2$ :

### Результаты вычислений

$[\lg(p/p_s)]^2$	$\lg a$	$[\lg(p/p_s)]^2$	$\lg a$	$[\lg(p/p_s)]^2$	$\lg a$
34,52	-0,3010	3,19	0,3522	0,230	0,4564
21,82	-0,0706	2,03	0,3784	0,113	0,4771
15,34	0,0719	1,05	0,4082	0,033	0,5038
10,58	0,1903	0,48	0,4378	0,005	0,6503

2) Построим график зависимости  $\lg a = f[\lg(p/p_s)]^2$  на активированном угле.



Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения М. М. Дубинина

Экспериментальные точки с хорошим приближением укладываются на прямую линию, и следовательно, уравнение применимо к адсорбции бензола

3) Определим значение отрезка, отсекаемого на оси ординат полученной прямой:  $lga = 0,435$ , следовательно,  $a = 2,72$  моль/кг.

4) Вычислить предельный адсорбционный объем активированного угля:  $W_0 = aV_m = 2,72$  моль/кг  $\cdot 89 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль =  $0,242 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг.

**Пример 7.** По экспериментальным данным сорбции паров воды на активированном угле при  $T = 293$  К построить кривую капиллярной конденсации с петлей гистерезиса. Используя ветвь десорбции, построить интегральную и дифференциальную кривые распределения пор по радиусам.

$p/p_s$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$ , моль/кг....	3,75	5,3	6,2	8,75	10,4	12,5	13,4
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , моль/кг . .	3,75	7,0	7,9	10,0	11,5	13,0	13,4
$V_m = 18 \cdot 10^{-3}$ м <sup>3</sup> /моль, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup> .							

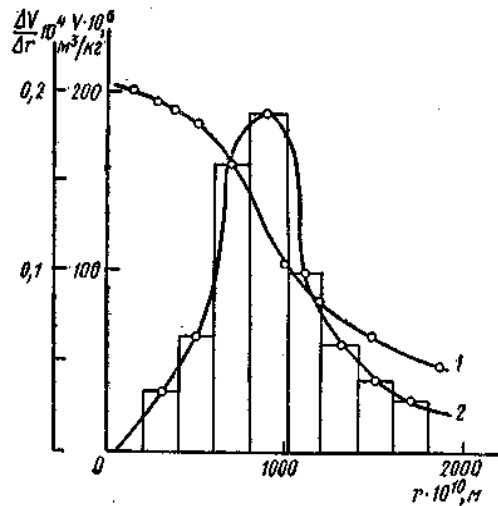
**Решение.** 1) Построить изотерму капиллярной конденсации в соответствии с условием задачи.

2) Выбрать ряд точек на ветви десорбции (6 – 8), соответствующих определенным значениям  $p/p_s$  и

а) по уравнению  $V = aV_m$  рассчитать объем пор, заполненных конденсатом;

б) для тех же значений  $p/p_s$  по уравнению  $r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_s)}$  рассчитать максимальный радиус пор, заполненных конденсатом.

3) Построить **интегральную** (структурную) кривую адсорбента в координатах  $V = f(r)$  (кривая 1).



Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения

4) Пользуясь интегральной кривой распределения объема пор по радиусам найти ояд значений  $\Delta V/\Delta r$  и построить **дифференциальную** кривую распределения объема пор по радиусам в координатах  $\Delta V/\Delta r = f(r)$  (кривая 2).

**Данные для построения интегральной кривой распределения объёма пор по радиусам**

№ точки	$P/P_S$	$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , МОЛЬ/КГ	$V \cdot 10^6$ , М <sup>3</sup> /КГ	$r \cdot 10^{10}$ , М
1	0,05	0,5	0,9	2,2
2	0,1	3,7	66,6	4,6
3	0,2	7,0	126,0	6,6
4	0,4	7,9	142,0	8,5
5	0,6	9,0	162,0	11,6
6	0,8	10,0	180,0	15,5
7	0,9	10,9	196,0	20,2
8	0,98	11,5	207,0	26,3

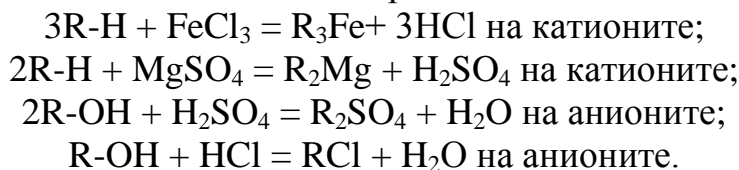
**Данные для построения дифференциальной кривой распределения объёма по радиусам**

$\Delta V/\Delta r \cdot 10^{-4}$ , М <sup>2</sup> /КГ	$\Delta r \cdot 10^{10}$ , М	$\Delta V/\Delta r \cdot 10^4$ , М <sup>2</sup> /КГ	$\Delta r \cdot 10^{10}$ , М	$\Delta V/\Delta r \cdot 10^{-4}$ , М <sup>2</sup> /КГ	$\Delta r \cdot 10^{10}$ , М
5	2	7	2	3	2
16	2	5	2	3	2
30	2	5	2	1,5	2
15	2	4	2	9,5	2

**Пример 8.** Рассчитайте динамическую обменную емкость катионита и анионита, если для полного обессоливания воды методом ионного обмена че-

рез колонку с 2 кг катионита и через колонку с 3 кг анионита можно пропустить только 10 м<sup>3</sup> воды, содержащей 0,024 г/л MgSO<sub>4</sub> и 0,011 г/л FeCl<sub>3</sub>.

**Решение.** Уравнения ионообменных реакций имеют вид



В соответствии с закономерностями адсорбции на катионите адсорбируется в первую очередь ион железа, а затем ион магния, на анионите – сульфат-ион, а затем – хлорид-ион. Обмен ионов протекает в эквивалентных количествах, поэтому вначале пересчитываем концентрацию  $C$ , выраженную в г/л, в молярную концентрацию эквивалентов  $C_{ЭК}$  по формуле

$$C_{ЭК} = \frac{C}{M_{ЭК}} = \frac{CZ_{ЭК}}{M},$$

где  $M_{ЭК}$  – молярная масса эквивалентов, г/моль;  $Z_{ЭК}$  – число эквивалентности, равное заряду иона по модулю.

$$C_{ЭК}(MgSO_4) = \frac{2C}{M(MgSO_4)} = \frac{2 \cdot 0,024 \text{ г/л}}{120 \text{ г/моль}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$C_{ЭК}(FeCl_3) = \frac{2C}{M(FeCl_3)} = \frac{3 \cdot 0,011 \text{ г/л}}{162 \text{ г/моль}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

По закону эквивалентов

$$\begin{aligned} C_{ЭК}(MgSO_4) &= C_{ЭК}(Mg^{2+}) = C_{ЭК}(SO_4^{2-}) \\ C_{ЭК}(FeCl_3) &= C_{ЭК}(Fe^{3+}) = C_{ЭК}(Cl^-). \end{aligned}$$

Динамическую обменную емкость ионита ДОЕ рассчитываем по формуле

$$ДОЕ = (V_{\text{воды}} \Sigma C_{ЭК}) / m_{\text{ионита}},$$

где  $C_{ЭК}$  – суммарная молярная концентрация эквивалентов всех катионитов или всех анионитов, моль/л;  $V_{\text{воды}}$  – объем воды, пропускаемой через ионит, л;  $m_{\text{ионита}}$  – масса катионита или анионита, кг.

$$\begin{aligned} ДОЕ_{\text{катионита}} &= \frac{V_{\text{воды}} [C_{ЭК}(Fe^{3+}) + C_{ЭК}(Mg^{2+})]}{m_{\text{катионита}}} = \\ &= \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 [2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}] \text{ моль/м}^3}{2 \text{ кг}} = 3 \text{ моль/кг}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} ДОЕ_{\text{анионита}} &= \frac{V_{\text{воды}} [C_{ЭК}(Cl^-) + C_{ЭК}(SO_4^{2-})]}{m_{\text{анионита}}} = \\ &= \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 [2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}] \text{ моль/м}^3}{3 \text{ кг}} = 2 \text{ моль/кг}; \end{aligned}$$

## Электрокинетические явления и двойной электрический слой

**Электрокинетическими явлениями** называются явления относительного движения фаз вдоль поверхности раздела, вызванные внешним электрическим полем (электроосмос, электрофорез) или приводящие к возникновению электрического поля (потенциал течения, потенциал оседания). Причина электрокинетических явлений – наличие на межфазной поверхности двойного электрического слоя (ДЭС).

**Возникновение двойного электрического слоя** Возникновение двойного электрического слоя на межфазных поверхностях является следствием стремления гетерогенной системы к уменьшению поверхностного натяжения в соответствии с уравнением Липпмана

$$d\sigma/d\varphi = -q_s,$$

где  $\varphi$  – электрический потенциал,  $q_s$  – заряд единицы поверхности.

Двойной электрический слой (ДЭС) возникает при перераспределении зарядов между фазами и состоит из **потенциалопределяющих ионов и противоионов**. Например, в системе, содержащей частички малорастворимого гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (дисперсная фаза) и раствор электролита  $\text{FeCl}_3$  (дисперсионная среда) ДЭС возникает вследствие а) избирательной адсорбции катионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ . Адсорбирующиеся ионы  $\text{Fe}^{3+}$  определяют величину и знак заряда поверхности и называются **потенциалопределяющими** ионами. Поверхность частиц дисперсной фазы приобретает положительный заряд, около нее возникает электрическое поле. Под действием этого поля ионы  $\text{Cl}^-$ , заряженные противоположно поверхности (**противоионы**), притягиваются к ней и компенсируют избыточный положительный заряд поверхности. На межфазной поверхности между водой и малорастворимым иодидом серебра ( $\text{AgI}$ ) двойной электрический слой возникает в результате б) поверхностной диссоциации. При контакте кристаллов  $\text{AgI}$  с водой в воду преимущественно переходят катионы серебра, так как они сильнее гидратируются, чем иодид-ионы. В результате за счет некоторого избытка ионов иода  $\text{I}^-$  (**потенциалопределяющие**) поверхность кристалла приобретает отрицательный заряд. В прилегающем к поверхности водном слое формируется компенсирующий заряд  $\text{Ag}^+$  (**противоионы**). По такому механизму двойной электрический слой возникает на твердых частицах в естественных водоемах (озерах, морях).

Если дисперсная фаза и дисперсионная среда не способны обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образоваться благодаря в) ориентации полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия.

**Строение двойного электрического слоя.** Двойной электрический слой (рис. 2.9) состоит из потенциалопределяющих ионов одинакового знака (на рисунке «+»), относительно прочно связанных с дисперсной фазой и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов (противоионов –

на рисунке « – »), которые находятся в жидкой дисперсионной среде вблизи межфазной поверхности.

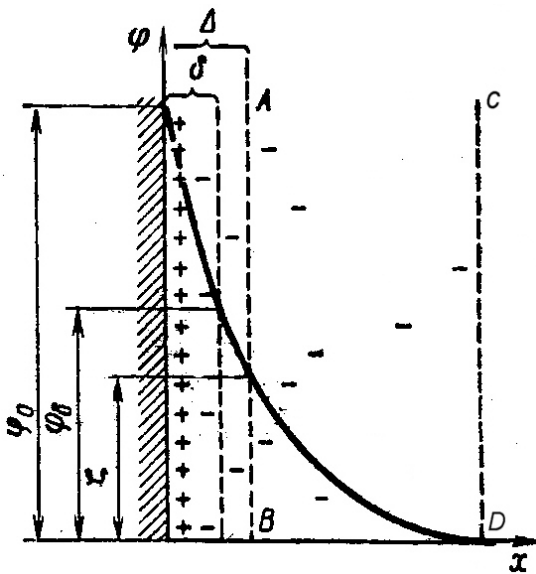


Рис. 2.9. Схема двойного электрического слоя и падение в нем потенциала

ДЭС можно рассматривать как конденсатор, внутренняя (положительная) обкладка такого конденсатора образована твердой фазой (на рисунке заштрихована), а внешняя (отрицательная) – прилегающим к ее поверхности слоем жидкости (область справа от твердой фазы). Распределение противоионов в пределах ДЭС неодинаково. Часть противоионов прочно связана с поверхностью в результате дополнительного (к электростатическому) специфического взаимодействия с твердой фазой и вместе с потенциалопределяющими образуют **адсорбционный слой (или плотную часть) ДЭС** толщиной  $\delta$ .

Распределение ионов в диффузной части (область ABCD) определяется соотношением потенциальной энергии притяжения противоионов к заряженной поверхности и кинетической энергии их теплового движения в соответствии с законом Больцмана. Поэтому наружная обкладка двойного электрического слоя размыта – имеет пространственное (*диффузное*) строение. Условная граница двойного электрического слоя со стороны жидкой фазы, т. е. толщина ДЭС определяется положением последнего противоиона, находящегося в поле действия заряженной поверхности. На *рис. 2.9* эта граница обозначена линией CD. **Обратите внимание:** противоионы диффузной части, в отличие от противоионов адсорбционной части, подвижны, могут обмениваться с другими ионами того же знака и перемещаться во внешнем электрическом поле. Граница раздела между адсорбционной и подвижной диффузной частями двойного электрического слоя показана на *рис. 2.9* линией АВ. Ее называют **границей скольжения**, так как по этой границе наблюдается относительное перемещение фаз.

Возникновение двойного слоя приводит к установлению между фазами определенной разности потенциалов  $\varphi$ , величина которой зависит от свойств обеих фаз. Падение потенциала в двойном электрическом слое показано на *рис. 2.9* (графическая зависимость  $\varphi = f(x)$  и схема двойного электрического слоя совмещены). Потенциал на поверхности твердой фазы имеет наиболь-

шее значение, его называют поверхностным потенциалом, обозначают  $\varphi_0$ . По мере удаления от межфазной поверхности (увеличение расстояния  $x$ ) значение потенциала падает, стремясь к нулю. Характер падения потенциала в плотной части и диффузном слое неодинаков. В адсорбционном слое (плотная часть) потенциал изменяется от  $\varphi_0$  до  $\varphi_\delta$  прямолинейно. Потенциал в области диффузного слоя в зависимости от расстояния уменьшается по экспоненте. Потенциал, характеризующий двойной электрический слой на границе скольжения при  $x = \Delta$  (рис. 2.9, линия АВ), называется **электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом ( $\zeta$ -потенциалом)**. Очевидно, что потенциалы  $\varphi_\delta$  и  $\zeta$  являются частью поверхностного потенциала. Электрокинетический потенциал является важной характеристикой дисперсной системы. В некоторых случаях он служит величиной, характеризующей устойчивость дисперсной системы, и достаточно достоверно определяется экспериментально. Изменение потенциала (в том числе и  $\zeta$ -потенциала) в диффузной части от расстояния  $x$  и свойств раствора описывается уравнениями Гуи-Чепмена

$$\begin{aligned}\varphi_x &= \varphi_\delta \cdot e^{-\kappa x} && \text{при } \varphi_\delta \ll 25 \text{ мВ;} \\ \varphi_x &= \frac{4RT}{zF} \cdot e^{-\kappa x} && \text{при } \varphi_\delta > 100 \text{ мВ;} \\ \varphi_x &= \frac{4RT}{zF} \cdot \gamma \cdot e^{-\kappa x} && \text{при } 25 \text{ мВ} < \varphi_\delta < 100 \text{ мВ.}\end{aligned}$$

Величина  $\kappa$  (каппа) в приведенных уравнениях включает постоянные, характеризующие свойства раствора:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon RT}},$$

где  $I$  – ионная сила раствора электролита, равная

$$I = \frac{1}{2} \sum C_{oi} z_i^2$$

Величину  $\lambda = 1/\kappa$  называют толщиной диффузной части двойного электрического слоя, или просто толщиной диффузного слоя (при малых  $\varphi$ ). За толщину диффузного слоя  $\lambda$  принято считать расстояние, на котором потенциал диффузного слоя  $\varphi_\delta$  снижается в  $e$  раз (т.е. в 2,718... раз) Выражение для  $\lambda$  можно представить следующим образом:

$$\lambda = 1/\kappa = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon RT}{2F^2 I}} = k \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum C_{oi} z_i^2}}.$$

Толщина диффузного слоя обратно пропорциональна концентрации электролита и заряду ионов. **Обратите внимание:** при введении любого электролита (в том числе и электролита, участвующего в образовании ДЭС, наблюдается уменьшение толщины диффузного слоя, или, как говорят, *сжатие* двой-



ного электрического слоя. При сжатии ДЭС (уменьшении толщины диффузного слоя) изменяется характер падения  $\phi$ -потенциала,  $\zeta$ -потенциал уменьшается. Рассмотрите влияние на толщину ДЭС концентрации вводимых в систему **индифферентных и неиндифферентных электролитов**, адсорбционной способности ионов (размеров ионов и валентности). Сильно адсорбирующиеся ионы в плотном слое способны не только полностью компенсировать поверхностный потенциал, но и создать избыточный заряд со знаком заряда противоположен. Это явление называется **перезарядкой**.

**Электрокинетические явления.** *Электрокинетические явления* – относительное перемещение фаз при наложении внешней разности потенциалов – наблюдаются в системах, в которых на межфазной границе возникает двойной электрический слой. Под воздействием внешнего электрического поля адсорбционный слой ионов толщиной  $\delta$ , прочно связанный с твердой фазой, движется вместе с этой фазой в одном направлении, а все компенсирующие ионы диффузной части, свободные в своем движении, – в противоположном направлении. Граница движения слоев – **граница скольжения фаз** – не совпадает с поверхностью раздела фаз, а несколько смещена в сторону раствора на расстояние  $\Delta$  (рис. 2.9, линия АВ). Если частицы твердой фазы очень мелкие и образуют устойчивую свобододисперсную систему, например, коллоидные растворы, суспензии, дымы, то они способны двигаться к соответствующему электроду (**электрофорез**). Если, наоборот, твердая фаза низкодисперсная, например, порошок, песок, промежутки между которыми образуют систему капилляров, или фаза представляет собой твердое капиллярно-пористое тело, то в движение может прийти только жидкая дисперсионная среда (**электроосмос**). Такое движение фаз в электрическом поле получило название **электрокинетических явлений**. Скорость движения той или иной фазы при электрокинетическом явлении пропорциональна потенциалу на границе скольжения. Этот потенциал назвали **электрокинетическим или дзета – потенциалом ( $\zeta$ -потенциал)**. К электрокинетическим явлениям относятся также возникновение разности потенциалов в результате механического передвижения твердой фазы относительно жидкости (**потенциал оседания**) или жидкости относительно неподвижной твердой фазы (**потенциал течения**). **Электроосмосом** называется движение жидкости относительно неподвижной дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля. Причиной электроосмоса является наличие двойного электрического слоя на поверхности раздела пористый материал – жидкость. Под действием внешнего поля в сторону противоположно заряженного электрода смещается слой жидкости, включающий противоположно заряженные ионы диффузной части. За счет внутреннего трения в движение вовлекаются слои незаряженной жидкости. В теории электроосмоса скорость движения жидкости в капиллярах определяется из уравнения

$$u = \frac{E \varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta}$$

Выразив линейную скорость  $u$  через объемную  $v$ , а  $E$  через силу тока и решая уравнение относительно  $\zeta$ , получим выражение для расчета электрокинетического потенциала по экспериментальным данным:

$$\zeta = \frac{v \eta \kappa_v}{I \varepsilon \varepsilon_0}$$

Движение частиц дисперсной фазы к заряженному электроду получило название **электрофореза**. Экспериментально электрофорез обнаруживается по выделению дисперсной фазы на одном из электродов или по смещению границы раздела дисперсная фаза – среда к одному из электродов. По направлению движения частиц дисперсной фазы определяют их знак заряда.

### Примеры решения задач

**Пример 1.** Найдите величину электрокинетического потенциала для латекса полистирола, если при электрофорезе смещение цветной границы за 60 мин составляет  $h = 2,6$  см. Напряжение, приложенное в электродам  $E = 115$  В. Расстояние между электродами  $l = 55$  см. Диэлектрическая проницаемость среды  $\varepsilon = 81$ , вязкость среды  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>.

**Решение.** Электрокинетический потенциал связан со скоростью электрофореза уравнением Гельмгольца – Смолуховского  $\zeta = \frac{v \eta}{H \varepsilon \varepsilon_0}$ ,

где  $\zeta$  – величина электрокинетического потенциала, В;  $\eta$  – вязкость среды, Н·с/м<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина);  $\varepsilon_0$  – электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $U$  – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с;  $H$  – напряженность электрического поля, В/м.

Линейную скорость движения границы золь – боковая жидкость рассчитывают как отношение смещения границы раздела  $h$  за время  $t$  электрофореза  $U = h/t$ . Напряженность электрического поля (градиент потенциала) рассчитываем как отношение приложенной разности потенциалов  $E$  к расстоянию между электродами  $l$ . Получаем формулу для расчета  $\zeta$ -потенциала:

$$\zeta = \frac{v \eta}{H \varepsilon \varepsilon_0} = \frac{h \eta l}{t \varepsilon \varepsilon_0 E}$$

$$\zeta = \frac{2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 55 \cdot 10^{-2} \text{ м}}{3600 \text{ с} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м} \cdot 115 \text{ В}} = 0,048 \text{ В}$$

**Ответ:**  $\zeta = 0,048$  В.

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

**Решение.** Потенциал течения зависит от давления, поддерживающего течение жидкой среды по уравнению  $E_m = \frac{p \varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \kappa}$ .

Из этого выражения выразим и рассчитаем давление, приводящее жидкость в движение:

$$p = \frac{E_m \eta \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta} = \frac{0,04 \text{ В} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м} \cdot 30 \cdot 10^{-3} \text{ В}} = 2,42 \cdot 10^4 \text{ Н} / \text{м}^2$$

**Ответ:**  $p = 2,42 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup>.

## 2.6. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство в течение длительного времени основных ее свойств (размеры частиц, равномерное распределение в среде и межчастичное взаимодействие). В зависимости от процессов, изменяющих свойства системы, различают седиментационную и агрегативную устойчивость.

**Седиментационная устойчивость** – это способность системы противостоять оседанию (всплытию) и сохранять равномерное распределение в объеме дисперсионной среды в течение продолжительного времени. Седиментационно устойчивы коллоидные системы с газовой и жидкой дисперсионной средой, в которых броуновское движение частиц препятствует оседанию (аэрозоли и лиозоли); грубодисперсные системы с одинаковой плотностью фаз; системы с высокой вязкостью среды – скорость седиментации в них пренебрежимо мала.

**Агрегативная устойчивость** характеризуется постоянством размеров частиц дисперсной фазы и отсутствием контактов между частицами. В дисперсных системах между частицами дисперсной фазы действуют ван-дер-ваальсовы силы. Поэтому при случайном столкновении может происходить слипание частиц – коагуляция. В дисперсных системах дисперсность может изменяться вследствие **изотермической перегонки** – молекулярного переноса вещества дисперсной фазы от мелких частиц к более крупным. Если процессы, сопровождающие увеличение размеров частиц, не происходят или происходят очень медленно, то такие системы существуют долго без каких-либо заметных изменений; их относят к **агрегативно устойчивым**. Дисперсные системы, в которых процессы уменьшения дисперсности протекают с большой скоростью, называют **агрегативно неустойчивыми**. Для таких сис-

тем потеря агрегативной устойчивости означает также потерю седиментационной устойчивости.

**Факторы устойчивости.** Агрегативная устойчивость и длительное существование лиофобных дисперсных систем с сохранением их свойств обеспечивается *стабилизацией*. В результате адсорбции молекул стабилизатора снижается межфазное натяжение и на поверхности частиц образуется защитный слой, препятствующий в силу своих особых свойств соприкосновению и слипанию.

Для высокодисперсных систем с жидкой дисперсионной средой в качестве стабилизаторов используют вещества (*электролиты, ПАВ, полимеры*), обеспечивающие работу того или иного фактора устойчивости.

– *Электростатический* – стабилизатором является электролит. Межфазное натяжение в системе уменьшается вследствие возникновения двойного электрического слоя.

– *Структурно-адсорбционный* – стабилизатор ПАВ, его молекулы образуют ориентированный адсорбционный слой на поверхности каждой частицы.

– *Адсорбционно-сольватный* – на поверхности частицы образуется слой из молекул дисперсионной среды.

– *Структурно-механический* – вводят в качестве стабилизатора ВМС, коллоидные ПАВ.

– *Кинетический* – высокая вязкость дисперсионной среды, способствует сохранению жидкой прослойки между сближающимися частицами.

Нарушение агрегативной устойчивости дисперсной системы в сторону укрупнения частиц за счет их слипания под действием молекулярных сил притяжения называется *коагуляцией*. О коагуляции можно судить по изменению свойств и внешнего вида системы: увеличение мутности, уменьшение осмотического давления, изменение оптической плотности, увеличение вязкости, появление хлопьев, выпадение осадка. В концентрированных системах в результате коагуляции может образоваться объемная структура (гель) с последующим выделением фазы.

**Теория устойчивости ДЛФО.** В основе теории устойчивости коллоидных систем, развитой в работах Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека (теория ДЛФО), лежит представление о том, что в узком зазоре, разделяющим частицы дисперсной фазы, действуют молекулярные силы притяжения ( $U_{прит}$ ) и силы ионно-электростатического отталкивания ( $U_{отт}$ ), и поведение системы зависит от соотношения этих сил. Полная энергия взаимодействия дисперсных частиц  $U$  представляет сумму энергий притяжения и отталкивания  $U = U_{пр} + U_{отт}$ . Вид зависимости  $U$  от расстояния  $h$  между частицами ( $U(h)$ ) показывает, что притяжение преобладает на малых и больших расстояниях, а на средних существует потенциальный барьер, препятствующий сближению частиц (рис. 2.10). Участок 1 на потенциальной кривой суммарной энергии взаимодействия – область первичного минимума – непосред-

венное слипание частиц. Коллоидная система с частицами, находящимися друг от друга на малых расстояниях, коагулирует в результате ближнего взаимодействия – ближняя агрегация. Осадки получаются плотными и необратимыми, так как энергия притяжения намного превышает энергию отталкивания. Участок **3** – область вторичного минимума – притяжение частиц через прослойку среды. Коллоидная система коагулирует в результате дальнего взаимодействия – дальняя агрегация. Так как вторичный минимум не глубокий, образуются тиксотропно-обратимые структурированные системы или рыхлые осадки, способные к пептизации. Участок **2** – область с преобладанием сил отталкивания между мицеллами: потенциальный барьер препятствует слипанию частиц, система агрегативно устойчива. Добавление электролита прежде всего влияет на электростатические силы отталкивания. При добавлении электролита происходит уменьшение толщины диффузного ионного слоя; на зависимости  $U(h)$  уменьшается величина потенциального барьера и происходит сдвиг положения максимума в сторону меньших толщин. При определенной концентрации электролита барьер полностью исчезает, что соответствует полной потере системой агрегативной устойчивости. Происходит коагуляция.

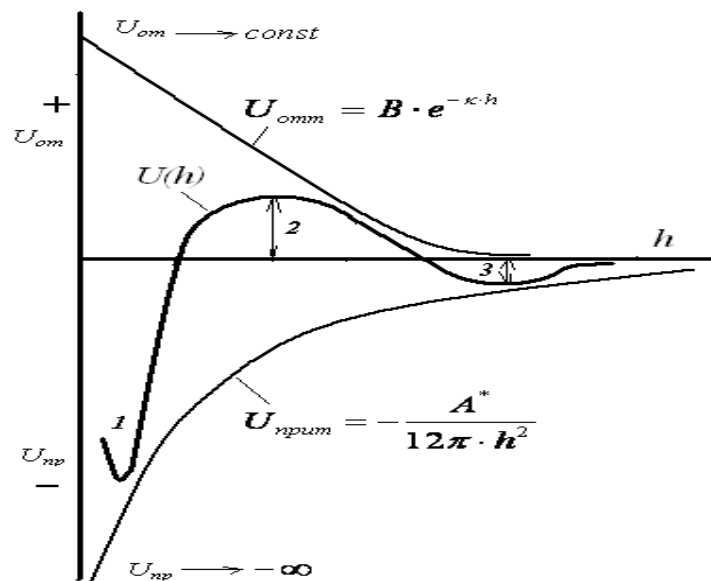


Рис. 2.10. Зависимость энергии притяжения, отталкивания и суммарной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними

**Коагуляция дисперсных систем.** *Коагуляция* – агрегация частиц дисперсной фазы с последующим выпадением их в осадок. Коагуляцию вызывает добавление в коллоидный раствор электролитов, воздействие теплоты или холода, электромагнитных полей, жестких излучений, механические воздействия, химические реагенты, время и т. д. О коагуляции можно судить по изменению внешнего вида системы невооруженным глазом: по помутнению,

выпадению осадка, изменению цвета – это **явная коагуляция**. **Скрытую коагуляцию** нельзя обнаружить невооруженным глазом. В этом случае о происходящих изменениях можно судить по изменению физических свойств, например, оптической плотности, вязкости. **Скорость коагуляции** – изменение частичной концентрации дисперсных частиц в единице объема в единицу времени. Различают: **быструю коагуляцию**, при которой каждое столкновение частиц приводит к их слипанию (все соударения эффективны); и **медленную коагуляцию**, когда не все столкновения частиц являются эффективными.

**Коагуляция электролитами.** Механизм коагуляции электролитами состоит в снижении величины поверхностного потенциала частиц – **нейтрализационный механизм**, и сжатие двойного электрического слоя – **концентрационный механизм**. В обоих случаях уменьшается электростатическая составляющая энергии суммарного взаимодействия – энергия отталкивания и снижается потенциальный барьер.

**Эмпирические правила электролитной коагуляции:**

- 1) коагулирующим действием обладает **любой электролит**, в том числе и электролит-стабилизатор;
- 2) наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция (медленная), называется **порогом коагуляции**;
- 3) **коагулирующим** является тот ион электролита, знак заряда которого совпадает со знаком заряда противоиона двойного электрического слоя;
- 4) **коагулирующая сила** иона растет с увеличением его заряда (чем больше заряд иона, тем меньше порог коагуляции);
- 5) в ряду ионов с одинаковым по величине зарядом **коагулирующее действие** тем больше, чем больше радиус иона.

Для расчета порога коагуляции и выбора электролита – коагулятора необходимо знать и уметь применять **правило значности (правило Шульце–Гарди)** – зависимость порога коагуляции от валентности иона, вызывающего коагуляцию. Для систем с высокозаряженными поверхностями порог быстрой коагуляции обратно пропорционален заряду противоиона в шестой степени. Значения порогов коагуляции, вызываемой электролитами с зарядами противоионов 1, 2 и 3, относятся как  $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 1 : 1/64 : 1/729$ .

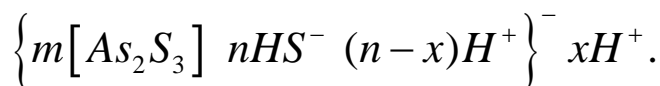
Следует рассмотреть механизм особых явлений, наблюдаемых при коагуляции лиофобных золь: **взаимная коагуляция (гетерокоагуляция)**, **коагуляция смесью электролитов**, **неправильные ряды – чередование зон устойчивости и коагуляции**, **флокуляция**. Такие процессы применяются при осветлении воды, для очистки сточных вод.

### Примеры решения задач

**Пример 1.** Написать формулу мицеллы гидрозоля трехсернистого мышьяка, полученного по реакции обмена:  $As_2O_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 3H_2O$ .

**Решение.** Вследствие диссоциации  $H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$  и  $HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$  в растворе имеются гидросульфид-ионы  $HS^-$  и сульфид-ионы  $S^{2-}$ , которые ад-

сорбируются труднорастворимой частицей, сообщая ей отрицательный заряд. Протоионы  $H^+$  в количестве  $(n-x)$  адсорбируются и образуют гранулу (или коллоидную частицу) с отрицательным зарядом. Остальные протоионы в количестве  $x$  электростатически удерживаются в диффузном слое. Образуется мицелла трехсернистого мышьяка. Ее формула записывается следующим образом



**Пример 2.** Коллоидный раствор (гидрозоль) арсената серебра получили при смешивании 10 мл 0,01 М раствора  $Na_3AsO_4$  и 20 мл 0,013 М раствора  $AgNO_3$ .

1. Напишите уравнение реакции и определите, какой из продуктов реакции образует гидрозоль.

2. Рассчитайте, какое из исходных веществ –  $Na_3AsO_4$  или  $AgNO_3$  – взято в избытке.

3. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя, укажите заряд коллоидной частицы (гранулы).

4. Какие ионы являются коагулирующими? К какому электроду будут перемещаться частицы при электрофорезе?

**Решение.** 1.  $Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3NaNO_3$  гидрозоль образует  $Ag_3AsO_4$ , так как вещество плохо растворяется в воде.

Рассчитываем, какое из исходных веществ взято в избытке, для этого находим число моль эквивалентов каждого из исходных веществ

$$n_{эк}(B) = V \cdot C_m \cdot Z,$$

где  $V$  – объем раствора, л;  $C_m$  – молярная концентрация, моль/л;  $Z$  – число эквивалентности вещества

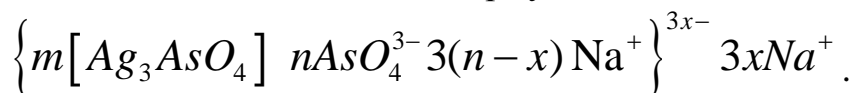
$$n_{эк}(Na_3AsO_4) = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$Z(Na_3AsO_4) = 3;$$

$$n_{эк}(AgNO_3) = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,013 \cdot 1 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$Z(AgNO_3) = 1.$$

В избытке взята  $Na_3AsO_4$ . Формула мицеллы золя арсената серебра



Потенциалопределяющими ионами являются  $AsO_4^{3-}$ . В растворе протекает реакция, приводящая к образованию золя арсената серебра. Ядро мицеллы будет представлено агрегатом из  $m$  молекул  $Ag_3AsO_4$ , на поверхности которых в соответствии с правилом Панета-Фаянса адсорбируются ионы (потенциалопределяющие), входящие в состав агрегата и находящиеся в избытке. Заряд ядра компенсируется протоионами, часть которых прочно удерживается у поверхности адсорбционными и электростатическими силами (образуется гранула). Другая часть протоионов вследствие теплового движе-

ния распределяется в диффузной части ДЭС. Мицелла нейтральна, а коллоидная частица отрицательна и при электрофорезе будет перемещаться к положительно заряженному электроду. Коагулирующими ионами для данного золя будут катионы, так как при увеличении концентрации их в системе ДЭС сжимается.

**Ответ:** 1) заряд коллоидной частицы – отрицательный; 2) при электрофорезе гранула перемещается к положительно заряженному электроду; 3) коагулирующим ионом является катион.

## **2.7. Особенности стабилизации и коагуляции микрогетерогенных систем**

При освоении данного раздела рекомендуем воспользоваться следующей схемой:

- дать определение данной системы;
- определить, к какой группе отнести ту или иную систему в соответствии с принятой классификацией;
- рассмотреть методы получения и стабилизации;
- рассмотреть основные свойства;
- обратить внимание на проблемы устойчивости,
- отметить, какие вещества используются в качестве стабилизаторов этих систем,
- как при необходимости разрушить данные системы;
- на примерах показать их место и роль в процессах инженерной защиты окружающей среды.

Дисперсионные системы, в которых частички дисперсной фазы больше, чем 0,1 мкм вплоть до 100 мкм, называются **микрогетерогенными**. К микрогетерогенным системам с жидкой дисперсионной средой относятся: суспензии (Т/Ж); эмульсии (Ж/Ж); пены (Г/Ж).

**Пены** – высококонцентрированные **грубодисперсные** системы, в которых дисперсионная среда – жидкость, а дисперсная фаза – газ. Пузырьки газа в пенах разделены тонкими жидкими пленками. Газовые пузырьки взаимно сдавливают друг друга, а сама пена приобретает ячеистую сотовую структуру. Пены получают в основном методами принудительного диспергирования или конденсационными методами. Устойчивую пену можно получить только в присутствии стабилизатора – **пенообразователя**, например, ПАВ с длинными углеводородными радикалами, которые, адсорбируясь на поверхности раздела «вода – воздух», образуют структурированную пленку, препятствующую стеканию жидкости. Мера устойчивости пены определяется временем ее жизни, т. е. от момента образования до самопроизвольного разрушения. Пены используют при обогащении полезных ископаемых – пенная флотация, при стирке и мойке, при тушении пожаров, в производстве высокопористых строительных и изоляционных материалов (пеностекло), в производстве пенопластов. Для разрушения пен используют пеногасители, которые,



будучи более активными, вытесняют пенообразователи. Это спирты, эфиры, силиконовые масла и т. п.

**Суспензии** – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. Примерами суспензий являются глинистые, цементные и известковые растворы, масляные густотертые краски. Приведите классификацию суспензий в зависимости от относительного содержания дисперсной фазы. Суспензии могут быть получены диспергационными и конденсационными способами. Приведите сравнительный анализ молекулярно-кинетических свойств суспензий и лиозолов: броуновское движение, диффузия, осмотическое давление и оптических свойств. Рассмотрите причину малой седиментационной устойчивости, свяжите это с дисперсностью суспензий. Для достижения агрегативной устойчивости необходимо обеспечить действие фактора устойчивости путем введения стабилизатора или за счет смачиваемости поверхности частиц дисперсной фазы дисперсионной средой.

**Эмульсии** – дисперсные системы из взаимно несмешивающихся жидкостей, в которых одна из жидкостей взвешена в другой в виде *капелек*. Рассмотрите классификацию эмульсий по зависимости свойств эмульсии от а) концентрации и б) полярности фаз.

Различают 1) **прямые** (эмульсии 1-го рода), которые состоят из неполярной дисперсной фазы («масло») и полярной дисперсионной среды («вода»); их обозначают условно м/в, например, молоко (эмульсия жира в гидрозоле белка); 2) **обратные** (эмульсии 2-го рода) – имеют полярную дисперсную фазу («вода») и неполярную дисперсионную среду («масло»); их условно обозначают в/м.

Обычный способ получения эмульсий – **диспергирование**, проводимое в присутствии эмульгаторов. Следует помнить **принцип выбора эмульгатора** – эмульгатор должен обладать сродством (смачиваться) дисперсионной средой, Например, эмульсии типа м/в стабилизируются растворимыми в воде ВМС (белки), или ПАВ (ГЛБ 8–16). Эмульгаторами при получении эмульсии в/м служат ВМС, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях (каучук, смолы), а также нерастворимые в воде мыла (ГЛБ 3–6). Специфическим свойством большинства эмульсий является взаимное превращение эмульсий двух типов: м/в ↔ в/м. Этот процесс называется **обращением фаз**.

Разрушение эмульсий (деэмульгирование) заключается в **снятии действия фактора устойчивости**: разрушением защитных пленок сильными реагентами (кислотами); вытеснением эмульгатора веществом, которое лучше адсорбируется, чем эмульгатор, но не является эмульгатором; использованием механического воздействия: сбивание, центрифугирование, фильтрование; применением полей высокого напряжения; нагреванием, ведущим к десорбции эмульгатора.

**Аэрозоли** – дисперсные системы, дисперсионной средой которых является газ, а дисперсной фазой могут быть твердые частицы или капельки жид-

кости. Обычно аэрозоли классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы. Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называют *туманами*, с твердыми частицами – дымами. Как и любые дисперсные системы, аэрозоли образуются двумя методами – конденсационным и диспергационным. К конденсационным относится возникновение тумана при охлаждении. При диспергационных – твердые или жидкие капельки размельчаются механическим путем, а затем распределяются в газе. По оптическим свойствам аэрозоли очень близки к растворам коллоидов. Для них также характерно светорассеяние. Специфические явления в аэрозолях – *термофорез* – перемещение дисперсных частиц от нагретой поверхности и *теплопреципитация* – оседание частиц дисперсной фазы аэрозолей на холодной поверхности. Эти явления аналогичны электрофорезу в коллоидных системах.

Использование аэрозолей способствует энерго- и ресурсосбережению процессов. Жидкое и твердое топливо эффективно сжигать в распыленном состоянии, в виде аэрозоля, так как, чем лучше оно перемешивается с воздухом, тем полнее сгорает. Поэтому в камеру сгорания двигателей топливо поступает в мелкодисперсном состоянии. Мероприятия, направленные на защиту окружающей среды и здоровья людей, – это очистка воздуха от взвешенных в нем частиц перед выбросом в атмосферу и разрушение аэрозолей, образующихся в производственных помещениях. Для разрушения аэрозолей используют: инерционное осаждение, фильтрацию, электростатическое осаждение и коагуляцию. Разрушение градовых и ливневых облаков, которые являются аэрозолями, осуществляют коагуляцией. Для этого в них вводят распылением искусственные центры кристаллизации: кристаллическую углекислоту, песок и т. д. Эти центры способствуют быстрому укрупнению частиц аэрозоля путем их перекристаллизации и дальнейшей седиментации.

## 2.8. Растворы коллоидных ПАВ (мицеллярные коллоиды)

### Поверхностно активные вещества. Общая характеристика

*Поверхностно активные вещества (ПАВ)* – это химические соединения, снижающие поверхностное натяжение на поверхности раздела термодинамических фаз. Чаще всего представителями ПАВ являются органические соединения, имеющие *дифильное строение*, то есть их молекулы имеют в своём составе полярную и неполярную части. Как правило, гидрофобная часть дифильного ПАВ представляет собой длинную углеводородную цепь  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ,  $n > 3$ , а гидрофильная – полярную функциональную группу, например,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{N}^{5+}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  или их соли. Примерами ПАВ являются капроновая кислота  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ , натриевая соль пальмитиновой кислоты  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ . В зависимости от их способности к диссоциации различают ПАВ *ионогенные и неионогенные*. В свою очередь ионогенные ПАВ могут быть анионные (анионоактивные), катионные (катионоактивные), амфолитные (амфотерные). Вследствие дифильного строения молекулы ПАВ проявляют *одновременное сродство к полярной и неполярной среде* и ад-

сорбируются на границе раздела, ориентируясь соответственно среде: гидрофильной частью – в полярную среду, гидрофобной – в неполярную. Поверхностно активные вещества по растворимости делят на *истинно растворимые* вплоть до насыщенного раствора и *коллоидные*.

**Коллоидные ПАВ.** Коллоидные ПАВ имеют достаточно большой углеводородный радикал – с числом углеродных атомов в радикале для разных видов коллоидных ПАВ от (8–12) и выше. *Коллоидными* называют ПАВ, истинная растворимость которых ограничена образованием мицелл. *Мицеллы ПАВ* – это агрегаты из десятков молекул ПАВ. В объеме водного раствора при концентрации, превышающей истинную растворимость, молекулы коллоидных ПАВ ориентируются так, что углеводородные радикалы образуют себе подобную неполярную среду – ядро, а внешняя оболочка из полярных частей ориентирована в водную среду и экранирует неполярное ядро. Число молекул ПАВ в мицеллах обычно составляет 50 – 100, а мицеллярная масса равна  $10^3 - 10^5$ . Мицеллы коллоидных ПАВ формируют дисперсную фазу; образуются границы раздела между мицеллой и растворителем – дисперсионной средой, а это означает, что *растворы коллоидных ПАВ обладают основными признаками коллоидных растворов – и дисперсностью, и гетерогенностью*.

*Образование растворов коллоидных ПАВ – самопроизвольный процесс образования лиофильной термодинамически устойчивой коллоидной системы.* При этом увеличение свободной поверхностной энергии  $\Delta G$  системы в результате появления поверхности раздела компенсируется энтропийной составляющей за счет участия частиц в броуновском движении, то есть соблюдается условие

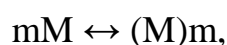
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ или } \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Кроме того, самоорганизация молекул коллоидных ПАВ в мицеллы с образованием дисперсной фазы сопровождается сильным снижением поверхностного натяжения на границе мицелла – растворитель.

Малое межфазное натяжение обеспечивается оптимальным соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств дифильных молекул ПАВ. Это соотношение определяется *гидрофильно-липофильным балансом (число ГЛБ)*. Число ГЛБ характеризует соотношение гидрофобных и гидрофильных свойств молекулы и определяется как отношение сродства (свободной энергией взаимодействия) неполярной части молекулы ПАВ к углеводородной жидкости и сродства полярной (гидрофильной) части к воде.

Понятие о ГЛБ позволяет определять области применения ПАВ. С этой целью была разработана *шкала ГЛБ* со значениями от 0 до 40. ПАВ с преобладающими липофильными (гидрофобными) свойствами имеют низкие значения ГЛБ, с гидрофильными – высокие. Так, для образования прямых эмульсий (вода/масло) число ГЛБ лежит в пределах 3 – 6, обратных эмульсий (масло/вода) – 8 – 16, для смачивателей – 7 – 9, для моющих средств – 13 – 5.

**Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)** – это минимальная концентрация ПАВ  $C_{\text{мин}}$ , при которой поверхностное натяжение становится минимальным  $\sigma_{\text{мин}}$  и в растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами. При достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) образуются сферические мицеллы (рис. 2.11) – «мицеллы Гартли» (а), затем они могут преобразовываться в дискообразные (б), цилиндрические (в), пластинчатые). При значительном содержании ПАВ могут образовываться жидкие кристаллы и гели. Между молекулами ПАВ в адсорбционном слое и молекулами в растворе существует динамическое равновесие. Между молекулами в растворе и молекулами, входящими в состав мицелл, также существует равновесие. Процесс образования мицелл из молекул растворенных ПАВ можно представить следующим образом



где  $M$  – молекулярная масса молекул ПАВ;  $m$  – число молекул ПАВ в мицелле. Таким образом, коллоидные ПАВ в растворе могут находиться в трех различных состояниях одновременно: в виде адсорбционного слоя; в молекулярно дисперсном состоянии (истинный раствор), и в коллоидном состоянии.

Область, в которой прекращается снижение поверхностного натяжения растворов коллоидных ПАВ, **называют областью мицеллообразования**. Зная значение  $\sigma_{\text{ККМ}}$ , можно рассчитать поверхностную активность коллоидных ПАВ:

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{мин}}}{C_{\text{мин}}},$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя;  $\sigma_{\text{мин}}$  – наименьшее постоянное поверхностное натяжение;  $C_{\text{мин}}$  – концентрация ПАВ, соответствующая  $\sigma_{\text{мин}}$ .

При мицеллообразовании меняются оптические, электрические, поверхностные, реологические и другие свойства растворов коллоидных ПАВ.

**Определение ККМ** осуществляют по точке, которая соответствует резкому изменению значения свойств на кривых зависимостей свойств растворов от концентрации. Увеличение общей концентрации раствора при постоянной истинной растворимости связано с процессом мицеллообразования, который идет скачкообразно; так же резко меняется характер зависимости, например, поверхностного натяжения от концентрации (рис. 2.12).

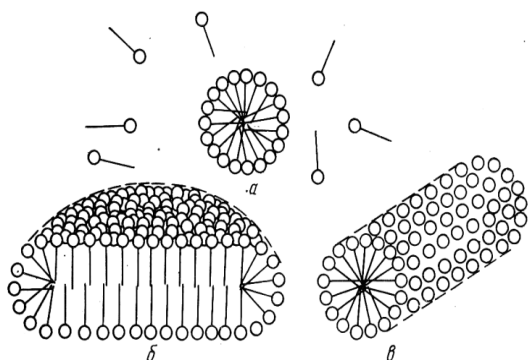


Рис. 2.11. Мицеллы коллоидных ПАВ в водной среде

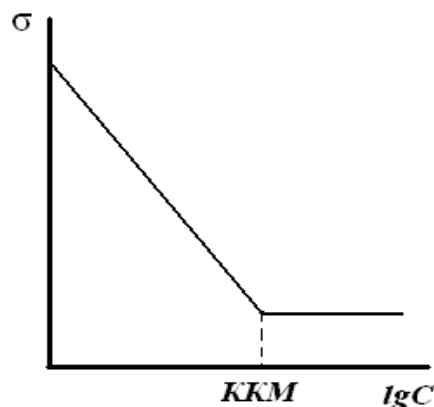


Рис.2.12. Изотерма поверхностного натяжения в растворах коллоидных неионогенных ПАВ

Определение ККМ может осуществляться при изучении электрической проводимости, коэффициента преломления света, оптической плотности, вязкости растворов коллоидных ПАВ в зависимости от общей концентрации растворов.

**Солюбилизация** (одно из важных объемных свойств) – это растворение в мицеллах коллоидных ПАВ тех веществ, которые в данной жидкости (растворителе) обычно нерастворимы. Молекулы нерастворимых в воде веществ проникают в себе подобную неполярную среду ядра мицеллы, образованного углеводородными радикалами. Солюбилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации ПАВ выше ККМ число мицелл увеличивается, и солюбилизация идет более интенсивно.

Растворы коллоидных ПАВ обладают рядом важных для различных целей поверхностных и объемных свойств. Коллоидные ПАВ в растворах способны образовывать кристаллы и эмульсии, смачивать поверхности, удалять загрязнения, изменять характер поверхности. Их действие проявляется при небольших концентрациях, составляющих порой сотые доли процента. Применение коллоидных ПАВ в промышленности позволяет интенсифицировать технологические процессы, повышать качество выпускаемой продукции, экономить сырье и энергетические ресурсы.

## 2.9. Растворы высокомолекулярных соединений

При изучении этого раздела следует узнать (или вспомнить) определения, формулировки, понятия, относящиеся к высокомолекулярным соединениям. **Высокомолекулярные соединения (ВМС)** (в том числе полимеры) – это сложные соединения, с относительной молекулярной массой от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов. Размеры макромолекул ВМС соизмеримы с размерами частиц коллоидных систем. Рассмотрите классификацию полимеров по **происхождению** (природные и синтетические); по **строению макромолекулярной цепи** (линейные, разветвленные, сшитые –

пространственные); обратите внимание на растворимость ВМС в различных растворителях.

Специфической особенностью полимеров, обусловленной большими размерами макромолекул, **является набухание** высокомолекулярных веществ перед растворением. Набуханием называют проникновение молекул низкомолекулярного растворителя между молекулами полимера и связанное с этим раздвижение звеньев и цепей высокомолекулярного соединения, приводящее к увеличению объема и массы образца. Набухание характерно именно для высокомолекулярных соединений. Объясните отсутствие стадии набухания при растворении низкомолекулярных веществ. Набухание – это **осмотический процесс**, при котором на первом этапе происходит **односторонняя диффузия** молекул растворителя в полимер. Обратите внимание на наличие двух видов набухания: **неограниченное**, заканчивающееся полным растворением, и **ограниченное**, приводящее к образованию набухшего полимера – геля или студня.

Следует понимать различие между **межструктурным и внутрискруктурным набуханием**. При межструктурном набухании молекулы растворителя, диффундируют прежде всего в промежутки между элементами надмолекулярных структур полимера. Если полимер и растворитель близки по природе, молекулы растворителя проникают также внутрь надмолекулярных образований, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, а затем и целиком длинные полимерные цепи (внутрискруктурное набухание, переходящее в растворение).

Количественной характеристикой набухания является **степень набухания**. Кинетику процесса набухания отражает зависимость степени набухания от времени.

Набухание и растворимость полимеров зависит от многих факторов. Температура и давление влияют на эти процессы в соответствии с принципом смещения равновесия Ле Шателье. Набуханию способствуют сродство полимера и растворителя, гибкость цепи полимера, наличие функциональных групп.

В зависимости от условий макромолекулы ВМС, обладающие определенной гибкостью (особенно линейные), могут образовывать как **истинные** растворы, так и **коллоидные**. В «хороших» растворителях макромолекула полимера предельно вытянута, число степеней свободы ее минимально, и растворы полимеров ближе к однофазным системам. В других случаях в растворах полимеров имеет место **ассоциация** как внутри одной макромолекулы (макромолекула свернута в компактную **глобулу**), так и нескольких молекул (**ассоциат как надмолекулярное образование**) и есть основания рассматривать **глобулу как частицу новой фазы**. Наиболее сильно процессы ассоциации развиты в растворах ВМС природного происхождения (белки, крахмал). При формировании глобул (ассоциатов) происходит определенное ориентирование углеводородных цепей и полярных групп, то есть обеспечивается **минимальное межфазное натяжение** на границе макромолекула –

среда. Размеры ассоциатов (глобул) *соизмеримы* с размерами частиц коллоидных систем. При таком состоянии молекул растворы полимеров проявляют *свойства коллоидных (гетерогенных)* систем. В то же время эти растворы обладают свойствами истинных растворов – лиофильность, самопроизвольное образование, гомогенность, термодинамическая устойчивость. Сформулируйте и объясните свойства растворов ВМС, схожих со свойствами лиофильных коллоидных растворов: а) способность переходить в золь из истинного раствора при замене растворителя (для традиционных коллоидных растворов – образование дисперсной системы методом конденсации); б) студнеобразование (образование структурированных дисперсных систем в результате дальнейшей агрегации через прослойку дисперсионной среды); в) образование ассоциатов молекул, размеры которых соизмеримы с размерами высокодисперсных систем (образование зародышей новой фазы в дисперсных системах); г) тепловое движение (броуновское движение коллоидных частиц), диффузия, осмос, рассеяние света; д) выделение – высаливание растворенного ВМС при добавлении электролита (сравните с электролитной коагуляцией коллоидных систем).

### 3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

#### 3.1. Теоретические вопросы

1. Объясните механизм взаимной коагуляции. Приведите пример осаждения высокодисперсной взвеси в производственной воде методом взаимной коагуляции.

2. Сформулируйте цель и основные этапы седиментационного анализа дисперсных систем.

3. Какие процессы являются следствием теплового, а значит, и броуновского движения?

4. Реологические свойства свободнодисперсных систем. Уравнения Ньютона и Эйнштейна. Неньютоновские жидкости.

5. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал. Зоны коагуляции.

6. Объясните характер распределения противоионов в двойном электрическом слое (в соответствии с теорией Штерна).

7. При каких условиях образуется мицелла лиофобного золя? Объясните ее строение.

8. Часто мутную воду перед использованием в технологических процессах осветляют. Для этого в воду добавляют соли, содержащие многовалентные ионы металлов, например  $Fe^{3+}$ . Какие коллоидно-химические процессы протекают в этом случае?

9. Объясните утверждение: «Дисперсные системы являются термодинамически (принципиально) не устойчивыми системами».

10. При каких условиях при структурообразовании возникает система с кристаллизационной структурой? Объясните с позиций теории ДЛФО.

11. В чем заключаются особенности адсорбции микропористыми адсорбентами? Что такое температурная инвариантность?

12. Объясните эффект Ребиндера при разрушении горных пород, контактирующих с оксидными и силикатными расплавами.

13. Растекание органических жидкостей по поверхности воды – одна из основных причин загрязнения естественных водоемов. Объясните этот процесс с позиции термодинамики поверхностных явлений.

14. Объясните сферическую форму капель несмачивающих жидкостей на твердой поверхности с помощью понятия о поверхностном натяжении.

15. В чем заключается гомогенное и гетерогенное образования зародышей новой фазы?

16. Объясните модифицирование поверхности адсорбционными слоями ПАВ.

17. Что называется поверхностным натяжением и удельной свободной поверхностной энергией? Как эти величины связаны между собой? Укажите возможные пути уменьшения поверхностной энергии дисперсной системы.

18. Образование тиксотропно-обратимых систем.



- 19.** Каплярно–пористые тела , их характеристика, классификация.
- 20.** Что такое стабилизаторы, какова их роль в процессах получения дисперсных систем? Приведите примеры.
- 21.** Объясните нейтрализационный и концентрационный механизмы коагуляции в коллоидных системах с жидкой дисперсионной средой.
- 22.** В естественных водоемах, в сточных водах на поверхности твердых частиц возникает двойной электрический слой. Опишите возможные пути его образования.
- 23.** Какие частицы участвуют в броуновском движении? Какова его природа?
- 24.** Что такое седиментационно-диффузионное равновесие? Какие силы ответственны за распределение коллоидных частиц по высоте системы? Напишите и поясните закон Лапласа–Перрена.
- 25.** Какие оптические явления используют для исследования дисперсных систем? Особенности оптических свойств систем с частицами коллоидных размеров.
- 26.** Расклинивающее давление и факторы устойчивости коллоидных систем. Механизм действия электростатического фактора устойчивости.
- 27.** Под действием каких факторов и как внешне проявляется нарушение агрегативной устойчивости коллоидных систем? Как называется этот процесс?
- 28.** Что такое поверхностно–активные вещества (ПАВ)? Каковы особенности строения их молекул? Как они используются в процессах защиты окружающей среды?
- 29.** Приведите известные вам классификации ПАВ (с примерами). Основные свойства ПАВ и области применения.
- 30.** Изобразите график зависимости (изотерму) поверхностного натяжения от концентрации для поверхностно–активных веществ.
- 31.** Объясните понятие поверхностное натяжение. Опишите сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения. Приведите его расчетную формулу.
- 32.** Что такое поверхностная активность? Как графически определить ее? Сформулируйте правило Дюкло–Траубе. Приведите гомологические ряды веществ, для которых соблюдается это правило.
- 33.** Напишите адсорбционное уравнение Гиббса, назовите величины, входящие в него, и приведите анализ уравнения.
- 34.** Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?
- 35.** Что такое гидрофильно–липофильный баланс (ГЛБ) ПАВ? Как величина ГЛБ связана с их стабилизирующей способностью? Опишите шкалу ГЛБ.

**36.** Приведите уравнение Шишковского. Объясните физический смысл констант уравнения. Как с его помощью рассчитать изменение поверхностного натяжения раствора ПАВ по сравнению с чистым растворителем?

**37.** Какие явления связаны с уменьшением величины межфазной поверхности? Почему уменьшение межфазной поверхности является самопроизвольным процессом?

**38.** Опишите определение поверхностного натяжения растворов с помощью метода наибольшего давления пузырьков воздуха. Приведите его расчетную формулу.

**39.** Напишите формулы для расчета толщины адсорбционного слоя и площади, приходящейся на одну молекулу поверхностно-активных веществ в насыщенном адсорбционном слое. Назовите величины, входящие в них.

**40.** Опишите адсорбцию поверхностно-активных веществ на поверхности раздела «жидкость – газ». Как выглядит изотерма адсорбции в этом случае? Каково строение адсорбционного слоя при различных концентрациях?

**41.** Какие вещества называются поверхностно-инактивными и поверхностно-неактивными? Приведите примеры. Изобразите изотермы поверхностного натяжения для растворов этих классов веществ.

**42.** Что такое критическая концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворах поверхностно-активных веществ? Опишите методы определения ее по изменению поверхностного натяжения раствора и электрической проводимости.

**43.** Как ориентируются молекулы поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое на поверхности раздела «вода – масло»? Как это используется при стабилизации эмульсий?

**44.** Что такое когезия и адгезия? Приведите примеры. Какую роль играет адгезия при смачивании веществ? Опишите взаимосвязь когезии и поверхностного натяжения жидкостей.

**45.** Что такое солюбилизация (прямая и обратная)? Опишите ее применение для эмульсионной полимеризации.

**46.** Что такое смачивание? Изобразите схематически каплю жидкости на твердой поверхности и покажите краевой угол смачивания. На поверхностях какой природы краевые углы смачивания водой будут больше  $90^\circ$ , меньше  $90^\circ$ , равны  $0^\circ$ ? Приведите примеры.

**47.** Каковы особенности молекулярного строения поверхностно-активных веществ?

**48.** Как зависит поверхностное натяжение от концентрации поверхностно-активных веществ в растворе?

**49.** Напишите уравнение Юнга. Какие величины в него входят? Сформулируйте понятие гидрофильности и гидрофобности. Укажите способы определения коэффициентафильности.

**50.** Опишите молекулярную адсорбцию на поверхности раздела «твердое тело – жидкость». Каковы ее особенности? Что такое адсорбент? Как ориентируются молекулы поверхностно–активных веществ на поверхности твердых адсорбентов?

**51.** В чем заключается инверсия смачивания и какое практическое значение она имеет? Почему поверхность силикагеля после адсорбции поверхностно–активного вещества становится гидрофобной, а поверхность активированного угля гидрофильной?

**52.** Сформулируйте правило уравнивания полярностей Ребиндера. Объясните, почему гидрофобные вещества (активированный уголь, графит) лучше адсорбируют поверхностно–активные вещества из водных растворов, а гидрофильные (силикагель) – из углеводородных растворов.

**53.** Опишите адсорбцию веществ на поверхности раздела «твердое тело – газ». Приведите основные понятия и изложите основные положения теории адсорбции Ленгмюра.

**54.** Выведите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Укажите условия его применимости.

**55.** Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра и покажите, как рассчитать его константы графическим методом. Каков физический смысл этих констант?

**56.** Напишите уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. Покажите, как рассчитать его константы графическим методом.

**57.** Каков по знаку тепловой эффект адсорбции? Как влияют на адсорбцию повышение и понижение температуры?

**58.** Чем адсорбция электролитов отличается от молекулярной адсорбции? Что такое ионообменная адсорбция? Как она применяется в процессах защиты и реабилитации водных ресурсов? Объясните на примерах реакций умягчения и обессоливания воды. Действие катионитов и анионитов.

**59.** Основные положения полимолекулярной теории адсорбции БЭТ. Уравнение изотермы. Особенности адсорбции.

**60.** Что такое дисперсная система? Перечислите, какие фазы входят в ее состав. Какие вы знаете способы классификации дисперсных систем? Приведите примеры.

**61.** Опишите способы получения дисперсных систем и методы очистки лиозолов от примесей. Каковы основные условия, при которых могут образоваться лиофобные дисперсные системы?

**62.** В чем причины броуновского движения? Выведите уравнение Эйнштейна–Смолуховского для расчета величины среднего сдвига (среднего смещения) частиц.

**63.** Каковы причины диффузии? Приведите уравнения I и II законов Фика. Дайте анализ этих уравнений.

**64.** Что такое диффузия, скорость диффузии и коэффициент диффузии? Как диффузия и массопередача связаны с градиентом концентрации?

**65.** Каковы особенности осмоса в лиозолях в сравнении с истинными растворами? Как осмотическое давление зависит от размеров частиц и массы дисперсной фазы лиозолей?

**66.** Перечислите условия, способствующие устойчивости к оседанию частиц дисперсных систем в жидких и газовых средах. Выведите уравнение Стокса для скорости седиментации.

**67.** Опишите принцип седиментационного анализа дисперсных систем. Изобразите седиментационную кривую и гистограмму распределения частиц по фракциям.

**68.** Дайте определение понятий «вязкость» и «текучесть». Как вязкость дисперсной системы зависит от концентрации дисперсной фазы? Напишите и проанализируйте уравнение Эйнштейна для вязкости.

**69.** Какие явления наблюдаются при прохождении луча света через дисперсную систему? Что такое опалесценция? При каких условиях она наблюдается?

**70.** Напишите и проанализируйте уравнение Релея. Объясните с его помощью голубой цвет опалесценции лио- и аэрозолей, а также неба.

**71.** Как связаны между собой размеры частиц дисперсной фазы, длина волны падающего света и интенсивность рассеянного света? Почему для светомаскировки применяют синий свет, а для сигнализации в тумане – красный и желтый?

**72.** Опишите принципиальное устройство нефелометра. Как с его помощью определить концентрацию и размеры частиц дисперсной фазы?

**73.** Рассмотрите причины и механизм возникновения двойного электрического слоя на границе раздела «твердое тело – жидкость».

**74.** Каково строение двойного электрического слоя согласно теории Штерна?

**75.** Что называется поверхностным (электродинамическим) и электрокинетическим потенциалами дисперсных систем? В чем их отличие? От каких факторов они зависят?

**76.** Какими методами можно измерить электрокинетический потенциал? Приведите расчетные уравнения известных вам методов.

**77.** Как влияет присутствие электролитов в дисперсионной среде на строение двойного электрического слоя? Какие специфические явления наблюдаются при введении электролитов и при разбавлении коллоидного раствора?

**78.** Какое явление называется электрофорезом? При каких условиях направлено движение коллоидных частиц в электрическом поле отсутствует? Что такое электрофоретическая подвижность?

**79.** Какое явление называется электроосмосом? Что такое поверхность скольжения и дзета–потенциал двойного электрического слоя, возникающего на границе «твердое тело – жидкость»?

**80.** Что такое потенциал седиментации и потенциал течения? Опишите эксперименты, подтверждающие их возникновение в дисперсных системах.

**81.** Опишите на конкретном примере строение мицеллы гидрофобного золя. Напишите формулу мицеллы.

**82.** Напишите формулу мицеллы золя бромида серебра, полученного приливанием к  $20 \text{ см}^3 0,01 \text{ н.}$  водного раствора  $\text{KBr}$   $10 \text{ см}^3 0,001 \text{ н.}$  раствора  $\text{AgNO}_3$ .

**83.** Изобразите схему строения и напишите формулу мицеллы гидрозоль сульфида ртути (II), стабилизированного сероводородом.

**84.** Какие существуют виды устойчивости лиофобных золь? Какие факторы их обуславливают?

**85.** Что такое энтропийно–энтальпийный фактор устойчивости дисперсных систем?

**86.** Объясните механизм действия электростатического фактора устойчивости.

**87.** В чем проявляются адсорбционно–сольватационный и структурно–механический факторы устойчивости лиофобных дисперсных систем?

**88.** Что такое коагуляция? Какие причины могут вызвать коагуляцию золь? По изменению каких свойств коллоидных растворов можно судить о коагуляции?

**89.** Опишите коагуляцию лиозоль в присутствии электролитов. Приведите правило Шульце – Гарди и лиотропные ряды коагулирующего действия ионов.

**90.** Что такое скрытая коагуляция? Чем она отличается от явной? Укажите различие между быстрой и медленной коагуляцией. Какое значение  $\zeta$ –потенциала соответствует проявлению каждого из этих видов коагуляции.

**91.** Что называется порогом коагуляции? Приведите уравнение для его вычисления. Как зависит порог коагуляции от заряда иона электролита? Что такое коагулирующая способность электролита?

**92.** Изложите основные положения теории коагуляции золь электролитами Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).

**93.** Опишите явления, возможные при коагуляции золь смесью двух различных электролитов (аддитивное и антагонистическое действие, синергизм).

**94.** Опишите коагуляцию коллоидных растворов а) при механическом воздействии; б) под влиянием электрического поля; в) при изменении концентрации частиц золя; г) при нагревании; д) при охлаждении. Приведите примеры.

**95.** Опишите явление коллоидной защиты. Приведите примеры. Что такое золотое число?

**96.** Приведите примеры взаимной коагуляции золей. Объясните явление привыкания золей (положительное и отрицательное) к действию электролитов.

**97.** Что такое эмульсии? Приведите способы классификации эмульсий. Укажите условные обозначения эмульсий различных типов.

**98.** Что называется эмульгатором? Какими свойствами должна обладать молекула эмульгатора?

**99.** Перечислите причины разрушения эмульсий. Что такое коалесценция и флокуляция? Какие факторы их вызывают?

**100.** Что такое ГЛБ эмульгатора? С каким значением ГЛБ эмульгатор пригоден для стабилизации эмульсий типа в/м и м/в?

**101.** Что такое обращение фаз эмульсий, как можно его осуществить? Каково практическое применение этого явления?

**102.** Приведите примеры применения эмульсий различного типа (прямых и обратных).

**103.** Что понимают под устойчивостью эмульсий? Какие факторы повышают устойчивость эмульсий?

**104.** Опишите механизм стабилизации эмульсий порошками. Укажите стабилизаторы эмульсий типа в/м и м/в среди следующих веществ: мел, сажа, желатин, олеат натрия, гипс, стеарат кальция.

**105.** Что такое аэрозоли? Опишите физические свойства.

**106.** Приведите классификацию аэрозолей. Перечислите их положительные и отрицательные свойства. Опишите применение аэрозолей в технике, быту.

**107.** Что такое аэрозоли? При каких условиях в воздухе предприятий (заводов) образуются аэрозоли? Каковы способы их быстрого разрушения?

**108.** Каковы оптические свойства аэрозолей? Что такое маскирующая способность аэрозолей?

**109.** Укажите причины взрывоопасности и электризации аэрозолей, в том числе угольной пыли, талька, муки. Как ускорить седиментацию аэрозолей?

**110.** Какие дисперсные системы называются суспензиями и пастами? Приведите классификацию суспензий. Опишите их применение.

**111.** Напишите уравнение для скорости оседания частиц суспензий и проанализируйте его. Перечислите факторы, повышающие устойчивость суспензий.

**112.** Что такое пены? Опишите их свойства, получение, применение. Какие вещества являются эффективными пенообразователями? Как ускорить разрушение пен?

**113.** Какие вещества называются высокомолекулярными веществами (ВМВ)? Приведите примеры природных и искусственных ВМВ. Что такое макромолекулы и каково строение макромолекул высокомолекулярных веществ? Что такое конформация молекул?

**114.** Какие свойства растворов высокомолекулярных веществ являются общими со свойствами коллоидных растворов и почему?

**115.** Опишите процесс набухания высокомолекулярных веществ. Что такое ограниченное и неограниченное набухание? Дайте определение степени набухания и приведите способы ее расчета.

**116.** Сформулируйте понятие о динамической и кинематической вязкости жидкостей. Что такое текучесть? Приведите уравнения Ньютона и Пуазейля и проанализируйте их.

**117.** Опишите особенности явлений осмоса, диффузии и рассеяния света в растворах высокомолекулярных веществ.

**118.** Опишите тиксотропию, синерезис и особенности диффузии в студнях.

**119.** Условие образования равновесного краевого угла смачивания. Как влияют на смачивание шероховатость поверхности?

**120.** Назовите и объясните причины агрегативной неустойчивости дисперсных систем. Объясните механизм взаимной коагуляции. Приведите пример осаждения высокодисперсной взвеси в производственной воде методом взаимной коагуляции.

### 3.2. Задачи

#### Дисперсные системы и поверхностные явления, основные понятия и определения

**121.** Определите средний диаметр частиц гидрозоля гидроксида железа, если удельная поверхность раздела фаз равна  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{кг}$ , плотность частиц равна  $1,1 \text{ г}/\text{см}^3$ . Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система.

**122.** Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом  $3,5 \text{ см}^3$ . Определите свободную поверхностную энергию аэрозоля, если дисперсность составляла  $10 \text{ мкм}^{-1}$ . Поверхностное натяжение ртути равно  $0,475 \text{ Дж}/\text{м}^2$ .

**123.** Определите количество образовавшихся частиц и их суммарную поверхность, если при дроблении  $0,15 \text{ г}$  серебра плотностью  $10,5 \text{ г}/\text{см}^3$  получены частицы кубической формы с длиной ребра  $4 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система, если дисперсионная среда а) жидкость; б) воздух.

**124.** Вычислите суммарную поверхность  $250 \text{ г}$  угольной пыли с диаметром частиц, равным  $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ . Плотность угля равна  $1,8 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система.

**125.** Сколько нужно затратить энергии, чтобы диспергировать  $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  масла в виде тумана с дисперсностью частиц  $1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Поверхностное натяжение масла  $40,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$ .

**126.** Рассчитайте полную поверхностную энергию  $10 \text{ г}$  эмульсии гексана в воде с концентрацией  $70 \%$  массовых и дисперсностью  $D = 1 \text{ мкм}^{-1}$  при температуре  $298 \text{ К}$ . Плотность гексана при этой температуре  $0,655 \text{ г}/\text{см}^3$ , поверхностное натяжение  $18,41 \text{ мДж}/\text{м}^2$ , температурный коэффициент поверхностного натяжения гексана  $d\sigma/dT = -0,104 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \text{ К})$ .

**127.** Определите величину удельной поверхности суспензии каолина (плотность равна  $2,5 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ ), если шарообразные частицы суспензии имеют дисперсность  $2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ . Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дайте в  $\text{м}^{-1}$  и в  $\text{м}^2/\text{кг}$ . Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система.

**128.** Дисперсность золя ртути составляет  $1,6 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ . Рассчитайте: а) суммарную поверхность частиц  $1 \text{ г}$  ртути; б) общее число частиц в растворе при дроблении  $0,1 \text{ г}$  ртути. Примите, что частицы золя ртути имеют сферическую форму. Плотность ртути равна  $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

**129.** Определите количество образовавшихся частиц и их суммарную поверхность, если при дроблении  $5,0 \text{ г}$  Al плотностью  $2,70 \text{ г}/\text{см}^3$  получены частицы кубической формы с длиной ребра  $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ . Определите, к какому



типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система, если дисперсионная среда а) жидкость; б) воздух.

**130.** Капля воды в виде шара объемом  $0,20 \text{ см}^3$  раздробили в воздухе на  $8 \cdot 10^2$  одинаковых капелек шарообразной формы. Рассчитайте, какая термодинамически обратимая работа совершена в изотермических условиях, если поверхностное натяжение жидкости при данной температуре равно  $72,04 \text{ мДж/м}^2$ ? Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система.

**131.** Определите свободную поверхностную энергию  $1 \text{ г}$  тумана, если поверхностное натяжение равно  $73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ , а дисперсность частиц составляет  $4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ . Плотность воды равна  $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

**132.** Определите энергию Гиббса поверхности  $5 \text{ г}$  тумана воды, если поверхностное натяжение воды  $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ , плотность воды  $\rho = 0,997 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , дисперсность частиц тумана  $D = 60 \text{ мкм}^{-1}$ .

**133.** Золь ртути состоит из шариков радиусом  $3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из  $300 \text{ г}$  ртути? Плотность ртути равна  $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система, если дисперсионная среда а) жидкость; б) воздух.

**134.** Рассчитайте дисперсность  $D$  эмульсии бензола в воде. Полная поверхностная энергию  $5 \text{ г}$  эмульсии с концентрацией  $75 \%$  (масс) и при температуре  $313 \text{ К}$ . равна  $3,81 \text{ Дж}$ . Плотность бензола при этой температуре равна  $0,858 \text{ г/см}^3$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 32,0 \text{ мДж/м}^2$ , температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола  $d\sigma/dT = 0,13 \text{ мДж / (м}^2 \text{ К)}$ .

**135.** Капля бензола в виде шара объемом  $0,85 \text{ см}^3$  раздробили в воздухе на  $3 \cdot 10^3$  одинаковых капелек шарообразной формы. Рассчитайте, какая термодинамически обратимая, изотермическая работа совершена, если поверхностное натяжение жидкости при данной температуре равно  $28,88 \text{ мДж/м}^2$ . Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система.

**136.** Рассчитайте полную поверхностную энергию  $7 \text{ г}$  эмульсии бензола в воде с концентрацией  $60 \%$  (масс) и дисперсностью  $4 \text{ мкм}^{-1}$  при температуре  $313 \text{ К}$ . Плотность бензола  $0,858 \text{ г/см}^3$ , межфазное поверхностное натяжение  $26,13 \text{ мДж/м}^2$ , температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола  $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ .

**137.** При изготовлении эмульсии масла в воде диаметр капель при машинном перемешивании составляет  $4 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ , а при ручном взбалтывании  $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ . Найдите, во сколько раз удельная площадь поверхности эмульсии масла при машинном перемешивании больше, чем при ручном взбалтывании. Плотность масла равна  $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система, если дисперсионная среда а) жидкость; б) воздух.

**138.** Определите удельную поверхность пылевидного топлива, если известно, что его плотность равна  $1,68 \text{ г/см}^3$ , а средний диаметр частиц равен  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$ . Определите, к какому типу (согласно принятым классификациям) относится дисперсная система, если дисперсионная среда а) жидкость; б) воздух.

**139.** Чему равна избыточная поверхностная энергия капли ртути диаметром  $1,2 \text{ мм}$ , если поверхностное натяжение на границе ртуть – воздух равно  $473,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

**140.** Во сколько раз изменится (уменьшится или увеличится) свободная поверхностная энергия водяного тумана, если при этом радиус его капель увеличится от  $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$  до  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ?

### **Поверхностные явления: смачивание, адгезия, растекание**

**141.** По коэффициенту растекания определите, будет ли растекаться сероуглерод  $\text{CS}_2$  по воде, если работа когезии для сероуглерода равна  $0,0628 \text{ Дж/м}^2$ , а работа адгезии сероуглерода к воде равна  $0,0558 \text{ Дж/м}^2$ .

**142.** Определите поверхностное натяжение водного раствора бутанола, если после взбалтывания его с бензолом межфазное натяжение составляет  $0,0355 \text{ Дж/м}^2$ . Поверхностное натяжение бензола на границе с воздухом равно  $0,0288 \text{ Дж/м}^2$ . Как введение в водный раствор бутанола влияет на поверхностное натяжение воды?

**143.** Теплота смачивания угля водой равна  $24,685 \text{ кДж/кг}$ , а бензолом  $66,946 \text{ кДж/кг}$ . Является ли данная поверхность гидрофильной?

**144.** Вычислите коэффициент растекания для хлороформа при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Поверхностное натяжение воды, хлороформа и межфазное натяжение соответственно равны  $0,0728$ ,  $0,0273$  и  $0,0277 \text{ Дж/м}^2$ . Будет ли хлороформ растекаться по поверхности воды?

**145.** Определите поверхностное натяжение водного раствора  $\text{NaCl}$ , если после взбалтывания его с бензолом межфазное натяжение составляет  $0,0454 \text{ Дж/м}^2$ . Поверхностное натяжение бензола на границе с воздухом составляет  $0,0288 \text{ Дж/м}^2$ .

**146.** Вычислите коэффициент растекания по воде для бензола и анилина, если работа когезии для бензола равна  $0,0577 \text{ Дж/м}^2$ , для анилина равна  $0,0832 \text{ Дж/м}^2$ , а работы адгезии соответственно равны  $0,0666$  и  $0,1096 \text{ Дж/м}^2$ . Объясните различие в коэффициентах растекания.

**147.** Теплота смачивания силикагеля водой составляет  $38,074 \text{ кДж/кг}$ , а бензолом равна  $18,410 \text{ кДж/кг}$ . Является ли данная поверхность гидрофильной?

**148.** Вычислите коэффициент растекания олеиновой кислоты по поверхности воды при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Поверхностное натяжение воды, кислоты и межфазное натяжение соответственно равны  $0,0728$ ,  $0,0323$  и  $0,0160 \text{ Дж/м}^2$ . Будет ли кислота растекаться по поверхности воды?

**149.** Коэффициент фильности дисперсной фазы  $\beta = 3,5$ , а теплота смачивания ее водой равна  $100,498$  кДж/кг. Определите теплоту смачивания данного вещества бензолом. Является ли данная поверхность гидрофильной?

**150.** Будет ли растекаться йодбензол по поверхности воды при  $16,8$  °С, если поверхностное натяжение воды, йодбензола и межфазное натяжение соответственно равны  $0,0733$ ,  $0,0403$ ,  $0,0457$  Дж/м<sup>2</sup>?

**151.** Работы когезии бензола и гептиловой кислоты соответственно равны  $0,0577$  и  $0,0556$  Дж/м<sup>2</sup>, а работы адгезии равны  $0,0666$  и  $0,0948$  Дж/м<sup>2</sup>. Какая из этих жидкостей будет лучше растекаться по воде? Объясните различие в коэффициентах растекания.

**152.** Определите поверхностное натяжение водного раствора сахарозы, если после взбалтывания его с бензолом межфазное натяжение составляет  $0,0439$  Дж/м<sup>2</sup>. Поверхностное натяжение бензола на границе с воздухом равно  $0,0288$  Дж/м<sup>2</sup>.

**153.** Взяты вещества: гептан и гептиловая кислота. Какое из них будет лучше растекаться по воде, если работы когезии соответственно равны  $0,0402$  и  $0,0556$  Дж/м<sup>2</sup>, а работы адгезии равны  $0,0419$  и  $0,0948$  Дж/м<sup>2</sup>. Объясните различие в коэффициентах растекания.

**154.** Работы когезии йодистого этила и гептиловой кислоты равны соответственно:  $0,0498$  и  $0,0556$  Дж/м<sup>2</sup>, а работы адгезии равны:  $0,0637$  и  $0,0948$  Дж/м<sup>2</sup>. Какое из них будет лучше растекаться по воде?

**155.** Будет ли растекаться гексан по поверхности воды при  $20$  °С, если поверхностное натяжение воды, гексана и межфазное натяжение соответственно равны:  $0,0728$ ,  $0,0184$ ,  $0,0471$  Дж/м<sup>2</sup>.

**156.** Найдите поверхностное натяжение на границе раздела хлороформ – вода после взбалтывания хлороформа с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение хлороформа и воды на границе с воздухом соответственно равны  $0,0271$  и  $0,0727$  Дж/м<sup>2</sup>.

**157.** Теплота смачивания графита водой равна  $6,285$  кДж/кг, а бензолом составляет  $6,704$  кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

**158.** Будет ли сероуглерод растекаться по поверхности воды при  $20$  °С, если поверхностное натяжение воды, сероуглерода и межфазное натяжение соответственно равны  $0,0728$ ,  $0,0323$ ,  $0,0475$  Дж/м<sup>2</sup>?

**159.** Гексан взболтан с водным раствором изопропилового спирта. Найдите межфазное натяжение на границе раздела фаз, если поверхностное натяжение водного раствора спирта и гексана на границе с воздухом соответственно равны  $0,0695$  и  $0,0184$  Дж/м<sup>2</sup>.

**160.** Для сероуглерода и гептиловой кислоты определены значения работы когезии: ( $W_k$  равны соответственно  $0,0628$  и  $0,0556$  Дж/м<sup>2</sup>), и работы адгезии ( $W_a$  равны  $0,0558$  и  $0,0948$  Дж/м<sup>2</sup>). Какое из них будет растекаться по воде?

## Методы определения поверхностного натяжения

**161.** Вычислите поверхностное натяжение анилина, если с помощью сталагмометра получены следующие данные: число капель анилина равно 42, число капель воды 18. Плотность анилина  $1,013 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $0,9956 \text{ г/см}^3$ . Поверхностное натяжение воды при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $71,15 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

**162.** Определите диаметр капилляра, если хлороформ поднялся в нем на высоту  $9,68 \text{ мм}$ . Поверхностное натяжение хлороформа составляет  $27,14 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ , плотность хлороформа равна  $1,488 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

**163.** Вычислите поверхностное натяжение раствора масляной кислоты по методу Ребиндера, если давление пузырька при проскакивании его в воду равно  $12,3 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ , а в раствор кислоты составляет  $10,1 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ . Поверхностное натяжение воды равно  $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

**164.** Рассчитайте поверхностное натяжение ртути, если в стеклянном капилляре радиусом  $0,16 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  столбик ее опустился на  $0,012 \text{ м}$  ниже уровня ртути в сосуде. Плотность ртути равна  $13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Краевой угол смачивания равен  $130^\circ$ .

**165.** Вычислите поверхностное натяжение водного раствора паратулидина, если пузырек в раствор проскакивает при давлении  $6,34 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ , а в воду при давлении  $9,55 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ . Поверхностное натяжение воды при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  равно  $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

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

**167.** Для определения поверхностного натяжения воды взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра и измеряют диаметр шейки капли в момент ее отрыва. Оказалось, что масса 318 капель воды равна  $5 \text{ г}$ , а диаметр шейки капли –  $0,7 \text{ мм}$ . Рассчитайте поверхностное натяжение воды.

**168.** Вычислите поверхностное натяжение воды, определяемое методом капиллярного поднятия, если при  $298 \text{ К}$  вода поднялась в капилляре на высоту  $35,3 \text{ мм}$ . Диаметр капилляра определен путем измерения длины столбика и массы ртути, заполнившей капилляр под давлением: длина столбика ртути составила  $8,04 \text{ см}$ , масса его  $0,565 \text{ г}$ . Плотность ртути  $13,54 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $0,997 \text{ г/см}^3$ .

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

**170.** Между двумя параллельными пластинками находится слой воды толщиной  $0,5 \text{ мкм}$ . Рассчитайте давление, сжимающее пластины, если угол смачивания равен нулю, поверхностное натяжение воды равно  $71,96 \text{ мДж/м}^2$ .

Определите силу, которую необходимо приложить для отрыва пластин друг от друга, если размер каждой 10 x 10 см.

**171.** Капля воды массой 0,1 г введена между двумя параллельными стеклянными пластинками, причем краевой угол равен нулю. Какова сила притяжения между пластинками, если они находятся на расстоянии 1 мкм друг от друга? Поверхностное натяжение воды составляет  $71,96 \text{ мДж/м}^2$ , плотность воды  $0,997 \text{ г/см}^3$ .

**172.** Вычислите поверхностное натяжение анилина при  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , если с помощью сталагмометра получены следующие данные: число капель анилина 32, число капель воды 18. Плотность анилина составляет  $1,035 \text{ г/мл}$ , плотность воды равна  $0,999 \text{ г/мл}$ . Поверхностное натяжение воды при  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  равно  $73,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$ .

**173.** Определите диаметр трубки капилляра, если хлороформ поднимается в ней на 19,3 мм. Поверхностное натяжение хлороформа равно  $27,24 \cdot 10^3 \text{ Н/м}$ , плотность хлороформа составляет  $1,48 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

**174.** Вычислите поверхностное натяжение ацетона при  $283 \text{ К}$ , если методом наибольшего давления пузырька газа получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду равно  $14,1 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ , а в ацетон составляет  $4,75 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ . Поверхностное натяжение воды при  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  равно  $74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

**175.** Вычислите поверхностное натяжение гексана при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , если методом счета капель получены следующие данные: число капель гексана 65, число капель воды 25. Плотность гексана равна  $0,6595 \text{ г/мл}$ , плотность воды  $0,9982 \text{ г/мл}$ . Поверхностное натяжение воды при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  равно  $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

**176.** Вычислите поверхностное натяжение толуола при  $323 \text{ К}$ , если методом наибольшего давления пузырька газа получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду равно  $14,28 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ , а в толуол составляет  $5,03 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ . Поверхностное натяжение воды при  $323 \text{ К}$  равно  $67,91 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

**177.** Вычислите поверхностное натяжение нитробензола при  $10^\circ\text{C}$  сталагмометрическим методом, если радиус капилляра 3,04 мм, а 13 капель нитробензола имеют объем 0,934 мл. Плотность нитробензола  $1,2131 \text{ г/мл}$ . Полученную величину сравните с табличной.

**178.** До какой высоты поднимется уксусная кислота в капилляре диаметром 0,2 мм, если при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  поверхностное натяжение кислоты равно  $27,80 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ . Плотность уксусной кислоты составляет  $1,049 \text{ г/см}^3$ .

**179.** Вычислите поверхностное натяжение муравьиной кислоты при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  по методу Ребиндера, если давление пузырька при проскакивании его в воду равно  $12,3 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ , а в кислоту составляет  $6,3 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ . Поверхностное натяжение воды при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  равно  $71,15 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

**180.** Вычислите поверхностное натяжение этанола при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , если методом счета капель получены следующие данные: число капель этанола равно 44, число капель воды равно 17. Плотность этанола  $0,781 \text{ г/мл}$ , плотность воды

0,9956 г/мл. Поверхностное натяжение воды при 30 °С равно 71,15 мДж/м<sup>2</sup>. Полученную величину сравните с табличной.

### Молекулярно–кинетические свойства дисперсных систем

**181.** Вычислить среднеквадратичный сдвиг частиц при броуновском движении частиц эмульсии с радиусом  $6,5 \cdot 10^{-6}$  м за 1 с, вязкость среды  $\eta = 10^{-3}$  Па·с, температура 288 К.

**182.** Вычислите по среднеквадратичному сдвигу  $\Delta x$  частиц гуммигута постоянную Авогадро, если радиус частиц равен 0,212 мкм, а за время  $\tau = 1$  мин частицы переместилась на 10,65 мкм при 17 °С. Вязкость среды  $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

**183.** Рассчитайте коэффициент диффузии частиц дыма оксида цинка при радиусе  $2 \cdot 10^{-6}$  м, вязкость воздуха  $1,7 \cdot 10^{-3}$  Па·с, температура 283 К.

**184.** Определите коэффициент диффузии мицелл мыла в воде при 313 К и среднем радиусе мицелл  $r = 125 \cdot 10^{10}$  м. Вязкость среды  $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4}$  Па·с, постоянная Больцмана  $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

**185.** Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля селена уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц: а)  $0,2 \text{ нм}^{-1}$ ; б)  $0,1 \text{ нм}^{-1}$ ; в)  $0,01 \text{ нм}^{-1}$ . Плотность селена примите равной  $4,81 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $1 \text{ г/см}^3$ , температура 298 К.

**186.** Среднеквадратичное значение проекции сдвига частицы гидрозоля SiO<sub>2</sub> за 3 с составляет 8 мкм. Определите радиус частицы, если вязкость дисперсионной среды равна  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с при 293 К.

**187.** Определите проекцию среднего сдвига  $\bar{\Delta x}$  для частиц гидрозоля за время 10 с, если радиус частиц 0,05 мкм, температура опыта 293, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

**188.** По данным Сведберга, коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен  $2,7 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/сут. Определите дисперсность частиц гидрозоля золота. Вязкость воды при 298 К равна  $8,94 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

**189.** Ниже приведены результаты измерения среднеквадратичного сдвига частиц суспензии гуммигута в воде, полученные Перреном:

Время сдвига, с	30	60	90	120
Сдвиг, мкм	7,09	10,65	11,31	12,00

На основании этих результатов вычислите среднее значение числа Авогадро. Радиус частиц суспензии 0,212 мкм, температура 290 К, вязкость среды  $1,1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

**190.** Результаты экспериментов Сведберга по определению среднего сдвига  $\Delta x$  частиц золя платины в разных средах при 293 К следующие:

Среда	Вязкость $\eta \cdot 10^4$ , Па·с	Время наблюде- ния $\tau$ , с	Сдвиг $\overline{\Delta x}$ , мкм
Ацетон	3,2	1,60	6,2
Пропиловый спирт	22,6	0,45	1,3

На основании этих данных определите дисперсность частиц золя, а также коэффициенты диффузии частиц в указанных средах.

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

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

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

**192.** Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля  $\text{SiO}_2$  уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц: а)  $0,2 \text{ нм}^{-1}$ ; б)  $0,1 \text{ нм}^{-1}$ ; в)  $0,01 \text{ нм}^{-1}$ . Плотность  $\text{SiO}_2$   $2,7 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $1 \text{ г/см}^3$ , температура 298 К.

**193.** Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля кремнезема составляет  $1,1 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$ . Вязкость дисперсионной среды  $1 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , температура 293 К. Определите проекцию среднего сдвига частиц золя за время 4 с.

**194.** Определите частичную концентрацию золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исходя из следующих данных: массовая концентрация  $0,3 \text{ г/л}$ , коэффициент диффузии сферических частиц золя  $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$ , плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $4 \text{ г/см}^3$ , вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , температура 293 К.

**195.** Рассчитайте радиус частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания на расстояние  $h = 1 \text{ см}$  равно: а) 30 с; б) 60 мин. Плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды равны соответственно  $2,7$  и  $1,1 \text{ г/см}^3$ , вязкость дисперсионной среды  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

**196.** Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля диоксида кремния составляет:  $2,1 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ , плотность диоксида кремния  $2,7 \text{ г/см}^3$ , вязкость дисперсионной среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , температура 293 К. Определите проекцию среднего сдвига частиц золя за время 6 с.

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

**198.** Определите радиус частиц суспензии гуммигута в воде, если среднеквадратичный сдвиг равен  $7,09 \text{ мкм}$  за время 30 с, температура опыта 290 К, вязкость среды  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

**199.** Для гидрозоля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшается в 2,7 раза. Форма частиц сферическая, удельная поверхность дисперсной фазы гидрозоля  $10^9 \text{ м}^{-1}$ . Плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  равна  $4 \text{ г/см}^3$ , плотность дисперсионной среды  $1 \text{ г/см}^3$ , температура  $293 \text{ К}$ .

**200.** Среднеквадратичное значение проекции сдвига частицы гидрозоля платины за  $0,65 \text{ с}$  составляет  $2,1 \text{ мкм}$ . Определите радиус частицы, если вязкость дисперсионной среды равна  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$  при  $293 \text{ К}$ .

### Оптические свойства дисперсных систем

**201 – 202.** Рассчитайте, во сколько раз интенсивность рассеянного света дисперсной системой больше (или меньше) при освещении светом с длиной волны  $\lambda_1$  или длиной волны  $\lambda_2$ . Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея и интенсивности падающих монохроматических пучков света равны:

	$\lambda_1, \text{ нм}$	$\lambda_2, \text{ нм}$
<b>201</b>	310	490
<b>202</b>	380	490

**203 – 204.** С помощью уравнения Рэлея сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными диаметрами частиц дисперсной фазы и одинаковой концентрацией. Показатель преломления воды равен  $1,33$ .

	$n_1$	$n_2$
<b>203</b>	1,471	1,396
<b>204</b>	1,524	1,376

**205.** С помощью нефелометра стандартный золь иодида серебра концентрации  $0,245 \%$  сравнивали с золем иодида серебра неизвестной концентрации. Получены следующие экспериментальные данные:  $h_1 = 5,0$ ;  $h_2 = 10,0$ . Определите концентрацию исследуемого раствора золя иодида серебра.

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

**207.** Радиус сферических частиц аэрозоля масляного тумана, определенный методом поточной ультрамикроскопии, равен  $115 \text{ нм}$ . Рассчитайте количество частиц тумана в объеме  $1,5 \cdot 10^{11} \text{ м}^3$  при концентрации аэрозоля  $21 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$  и плотности  $0,92 \text{ г/см}^3$ .



**208.** С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме  $3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3$  подсчитано 55 частиц аэрозоля – дыма мартеновских печей. Частицы имеют кубическую форму с длиной ребра куба 92 нм, плотность  $2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Определите концентрацию частиц аэрозоля.

**209 – 211.** С помощью нефелометра получены экспериментальные данные при одинаковой интенсивности рассеянного света потоков при высоте исследуемого золя и для стандартного золя с диаметром частиц  $d_{\text{ст}}$ . Рассчитайте радиус частиц исследуемого золя.

	$h_1$	$h_2$	$d_{\text{ст}}$
<b>209</b>	0,39 мм	0,16 см	32,5 нм
<b>210</b>	1,4 мм	0,8 мм	0,016 мкм
<b>211</b>	4,4 мм	1,2 см	12,4 А

**212 – 214.** По ультрамикроскопическим данным вычислите средний линейный размер коллоидных частиц серебра. Концентрация серебра и соответствующие им средние числа частиц  $\nu$ , подсчитанные в объеме  $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ , приведены в таблице. Плотность серебра  $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

	$C \cdot 10^{15}, \text{ кг/м}^3$	$\nu$
<b>212</b>	0,8	16,3
<b>213</b>	0,564	15,8
<b>214</b>	0,25	6,7

**215.** При ультрамикроскопическом исследовании золя в кювете площадью  $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$  и глубине пучка  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$  определено, что средняя длина ребра частиц составляет  $2,34 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Концентрация золя  $20 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$ , плотность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равна  $5,25 \text{ кг/м}^3$ . Определите число частиц гидрозоля  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**216.** С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме равном  $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ , подсчитано 80 частиц дыма мартеновских печей. Массовая концентрация аэрозоля равна  $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$ , плотность составляет  $2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Рассчитайте среднюю длину ребра частицы, принимая их форму за кубическую.

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

**218.** Используя закономерности светорассеяния в соответствии с теорией Рэлея и ослабления светового потока в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, рассчитайте радиус частиц дивинилстирольного латекса, если концентрация латекса 0,2 г/л, длина волны падающего света  $\lambda$  равна 400 нм,

оптическая плотность  $A$  равна 0,347 в кювете длиной 5,01 см. Показатель преломления воды равен 1,333, плотность и показатель преломления дисперсной фазы равны соответственно 0,945 г/см<sup>3</sup> и 1,653.

**219.** Используя закономерности светорассеяния в соответствии с теорией Рэля и ослабление светового потока в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, рассчитайте радиус частиц дивинилстирольного латекса, если концентрация латекса 0,4 г/л, длина волны падающего света  $\lambda$  равна 540 нм, оптическая плотность  $A$  равна 0,203 в кювете длиной 4,01 см. Плотность и показатель преломления дисперсной фазы равны 0,945 г/см<sup>3</sup> и 1,653, показатель преломления воды 1,333.

**220.** Свет с длиной волны 540 нм и начальной интенсивностью  $I_0$  проходит через слой эмульсии тетралина в воде толщиной 5 см. Рассчитайте долю прошедшего света  $I_p/I_0$ , если радиус частиц эмульсии 10 нм. Содержание дисперсной фазы 0,05 % (об), показатели преломления тетралина и воды  $n_1 = 1,540$ ,  $n_0 = 1,333$ .

### **Получение зольей. Формула мицеллы**

#### **221 – 240**

Коллоидный раствор (золь) АД получен при смешивании  $V_1$  мл водного раствора АЕ с молярной концентрацией  $C_1$  и  $V_2$  мл водного раствора ВД с молярной концентрацией  $C_2$  (данные для решения приведены в *табл. 3.1*).

1) Напишите уравнение реакции и определите, какой из продуктов реакции образует золь.

2) Рассчитайте, какое из исходных веществ – АС или ВД – взято в избытке.

3) Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя АД и укажите заряд коллоидной частицы (гранулы).

4) Определите, к какому электроду и какая часть мицеллы будет перемещаться при электроосмосе.

5) Для данных электролитов:  $K_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $CdSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ :

а) определите, какой из ионов электролита будет вызывать коагуляцию, и расположите ионы в ряд в порядке уменьшения порога коагуляции;

б) рассчитайте пороги коагуляции  $C_k$  в золе АД для каждого из предложенных электролитов, используя правило Шульца-Гарди или закономерность Дерягина-Ландау, если порог коагуляции гидрозоль АД под действием электролита  $KNO_3$  равен  $C_k$  (*табл. 3.1*).

Т а б л и ц а 3.1. Данные для решения задач

Номер задачи	АД	АЕ	V <sub>1</sub> , мл	C <sub>1</sub> , моль/л	ВД	V <sub>2</sub> , л	C <sub>2</sub> , моль/л	C <sub>к</sub> , моль/л
221.	Fe(OH) <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	10	0,01	КОН	15	0,010	4,0·10 <sup>-2</sup>
222.	Ag <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	15	0,01	AgNO <sub>3</sub>	7	0,03	1,5·10 <sup>-2</sup>
223.	Bi(OH) <sub>3</sub>	NaOH	7	0,03	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9	0,01	1,9·10 <sup>-2</sup>
224.	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	HCl	8	0,06	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	12	0,015	9,2·10 <sup>-3</sup>
225.	ZnS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	3	0,05	ZnCl <sub>2</sub>	10	0,01	4,5·10 <sup>-2</sup>
226.	Ag <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	AgNO <sub>3</sub>	10	0,02	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	6	0,03	3,4·10 <sup>-2</sup>
227.	BaSO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub>	12	0,03	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	0,06	2,0·10 <sup>-2</sup>
228.	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	0,02	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12	0,01	9,8·10 <sup>-3</sup>
229.	Be(OH) <sub>2</sub>	BeCl <sub>2</sub>	15	0,01	NH <sub>4</sub> OH	10	0,02	4,8·10 <sup>-2</sup>
230.	Cr(OH) <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	10	0,01	NH <sub>4</sub> OH	16	0,02	5,0·10 <sup>-2</sup>
231.	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	7	0,03	AgNO <sub>3</sub>	8	0,02	4,9·10 <sup>-2</sup>
232.	CdS	CdCl <sub>2</sub>	11	0,01	H <sub>2</sub> S	5	0,02	2,5·10 <sup>-2</sup>
233.	Fe <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	6	0,04	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	12	0,02	1,0·10 <sup>-2</sup>
234.	NiS	Na <sub>2</sub> S	8	0,02	NiSO <sub>4</sub>	10	0,01	4,9·10 <sup>-2</sup>
235.	HgI <sub>2</sub>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	0,05	KI	10	0,03	8,9·10 <sup>-3</sup>
236.	Mg(OH) <sub>2</sub>	NaOH	12	0,02	MgCl <sub>2</sub>	5	0,03	3,2·10 <sup>-2</sup>
237.	PbI <sub>2</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	0,01	KI	12	0,01	2,8·10 <sup>-2</sup>
238.	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AgNO <sub>3</sub>	11	0,01	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5	0,03	4,7·10 <sup>-2</sup>
239.	PbSO <sub>4</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	0,04	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	0,03	3,9·10 <sup>-2</sup>
240.	BaF <sub>2</sub>	NaF	9	0,02	BaCl <sub>2</sub>	8	0,02	5,7·10 <sup>-2</sup>

### Адсорбция. Уравнение Фрейндлиха.

#### Мономолекулярная адсорбция. Уравнение Ленгмюра

241. . По приведенным ниже опытными данным адсорбции N<sub>2</sub>O на древесном угле графически определите:

- константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;
- запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;
- пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра

$p \cdot 10^{-5}$ , Н/м <sup>2</sup>	1,90	5,88	12,06	16,82
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	0,160	0,189	0,199	0,200

242. . По приведенным ниже опытными данным адсорбции этилена на древесном угле графически определите:

- константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;
- запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра

$p \cdot 10^{-5}$ , Н/м <sup>2</sup>	1,62	3,44	6,70	10,13
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	0,130	0,154	0,169	0,172

**243.** По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 423 К графически определите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$C \cdot 10^2$ , моль/л	1,5	4,5	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	0,40	1,05	1,18	1,20

**244.** При изучении адсорбции N<sub>2</sub>O на древесном угле были получены следующие данные:

$p \cdot 10^{-5}$ , Н/м <sup>2</sup>	1,61	3,55	7,40	12,06
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	0,150	0,183	0,191	0,19

Графически определите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра.

**245.** По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на активированном угле найдите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	9,9	99,8	297,0	398,5
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	32,0	91,0	107,3	108,0

**246.** По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на цеолите при 293 К графически определите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	1,0	5,0	30,0	100,0
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	35,0	86,0	152,0	178,

**247.** По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 473 К графически определите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$C \cdot 10^2$ , моль/л	3,0	6,0	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	0,85	1,30	1,35	1,40

**248.** По экспериментальным данным адсорбции CO<sub>2</sub> на активированном угле графически определите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	10,0	100,0	250,0	452,0
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	32,3	96,2	145,0	177,0

**249.** По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 423 К графически определите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

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

**250.** По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 473 К графически определите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$C \cdot 10^2$ , моль/л	1,5	4,5	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	0,52	1,13	1,35	1,40

**251.** По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на цеолите при 293 К графически определите:

а) константы уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра;

б) запишите уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра с учетом полученных констант;

в) пользуясь константами уравнения Ленгмюра, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	5,0	10,0	30,0	75,0	100,0
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0

**252.** По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на активированном угле найдите константы в уравнении Ленгмюра, рассчитайте и постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	49,7	99,8	200,0	297,0	398,5
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	70,0	91,0	102,0	107,3	108,0

**253.** По экспериментальным данным адсорбции аргона на слюде при 90 К вычислите константы уравнения Ленгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p$ , Н/м <sup>2</sup>	373	680	1266	1733	4532
$A \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /кг	11,8	17,3	230	26,0	32,7

**254.** По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на активированном угле вычислите константы уравнения Ленгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	9,9	49,7	99,8	200,0	297,0
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	32,0	70,0	91,0	102,0	107,3

**255.** При исследовании адсорбции стеариновой кислоты в гексане на порошке стали, получены следующие экспериментальные данные:

$C$ , моль/л	0,031	0,062	0,125	0,250	0,500
$A \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	2,05	3,42	4,52	5,26	6,03

Вычислите константы уравнения Ленгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра.

**256.** По экспериментальным данным адсорбции аргона на активированном угле вычислите константы уравнения Ленгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	2,5	3,43	7,42	13,10	17,20
$A \cdot 10^4$ , моль/г	1,68	2,27	4,47	6,97	8,19

**257.** По экспериментальным данным адсорбции СО на древесном угле при 273 К вычислите константы уравнения Ленгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p$ , мм рт. ст.	100	300	500	600	700
$A \cdot 10^3$ , моль/г	46,2	113,4	164,6	185,6	205,6

**258.** По экспериментальным данным адсорбции паров воды макропористым силикагелем вычислите константы уравнения Ленгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	3,04	7,72	11,69	14,03	17,77
$A$ , моль/кг	4,44	9,22	11,67	13,22	14,89

**259.** По экспериментальным данным адсорбции бензола на поверхности непористой сажи вычислите константы уравнения Ленгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$p$ , Н/м <sup>2</sup>	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$A \cdot 10^2$ , моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	4,58

**260.** По экспериментальным данным адсорбции фенола на ионите при 298 К вычислите константы уравнения Ленгмюра графическим способом, постройте изотерму адсорбции Ленгмюра:

$C \cdot 10^2$ , моль/л	3,0	4,5	7,5	9,0
$A \cdot 10^3$ , кг/кг	0,70	0,95	1,12	1,15

#### Адсорбция на границе жидкость – газ. Определение молекулярных характеристик ПАВ. Уравнения Гиббса, Ленгмюра, Шишковского

**261.** Для водного раствора валериановой кислоты при 0 °С:  $b = 0,0194$ ,  $a = 10,4$ . При какой концентрации кислоты поверхностное натяжение раствора будет равно  $52,1 \cdot 10^{-3}$  Н/м, если  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 75,49 \cdot \text{мДж/м}^2$ ?

**262.** Для водного раствора изо-масляной кислоты при 291 К найдены значения констант уравнения Шишковского:  $b = 13,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $a = 2,2$ . Вычислите величину адсорбции при концентрации равной 0,15 моль/л.

**263.** По уравнению Ленгмюра вычислите величину предельной адсорбции и площадь, занимаемую одной молекулой пропилового спирта на границе раздела водный раствор – воздух при 293 К, если постоянная уравнения Шишковского  $b = 14,4 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

**264.** Вычислите длину молекулы церотиновой кислоты ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$ ), адсорбированной из бензольного раствора на поверхность. Площадь поперечного сечения молекулы составляет  $s_0 = 2,5 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>. Плотность кислоты составляет  $0,863 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

**265.** По уравнению Гиббса вычислите величину адсорбции паратолуидина на границе раздела водный раствор – воздух при 293 К по следующим данным:  $c = 0,005$  моль/л,  $\Delta\sigma/\Delta c = -0,325$ .

**266.** Найдите адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 290 К и концентрации 0,5 моль/л по следующим значениям констант уравнения Шишковского:  $b = 12,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $a = 7,73$ .

**267.** Вычислите длину молекулы масляной кислоты, адсорбированной на поверхности раздела водный раствор – воздух, если площадь поперечного сечения молекулы составляет  $2,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ . Плотность кислоты равна  $0,978 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

**268.** Для водного раствора пропилового спирта при 293 К зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского:  $\sigma = \sigma_0 - 14,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,5C)$ . Вычислите поверхностное натяжение раствора и адсорбцию спирта при концентрации, равной  $1,0 \text{ кмоль/м}^2$ . Поверхностное натяжение воды равно  $72,53 \cdot \text{мН/м}$ .

**269.** По уравнению Ленгмюра вычислите величину адсорбции азота на цеолите при давлении  $p = 1,5 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ , если  $\Gamma_{\text{макс}} = 38,9 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$ ,  $K = 15,6$ .

**270.** Вычислите адсорбцию масляной кислоты на поверхности водного раствора с воздухом при 293 К и концентрации  $0,5 \text{ моль/л}$ , если зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского:  $\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1+21,5C)$ .

**271.** Определите, при какой концентрации валериановой кислоты в водном растворе при 353 К поверхностное натяжение раствора будет понижено до указанной ниже величины. Константы уравнения Шишковского:  $b = 17,7 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ,  $a = 19,72 \text{ л/моль}$ . Поверхностное натяжение воды при 353 К составляет  $63 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

**272.** При адсорбции из водного раствора ПАВ на гидрофобной поверхности образуется насыщенный адсорбционный слой толщиной  $6,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Рассчитайте молекулярную массу ПАВ, если его плотность  $890 \text{ кг/м}^3$ , а площадь, занимаемая одной молекулой в насыщенном слое, составляет  $29,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ .

**273.** Определите молекулярную массу адсорбата, если известно, что при образовании насыщенного адсорбционного слоя ПАВ на границе раствор – газ, площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ, равна  $29,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ , плотность ПАВ равна  $890 \text{ кг/м}^3$ .

**274.** Известно, что при образовании насыщенного слоя ПАВ на границе раствор – газ площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ, составляет  $28(\text{А}^0)^2$ , толщина адсорбционного слоя –  $19,4 \text{ А}$ . Плотность ПАВ  $930 \text{ кг/м}^3$ . Рассчитайте молекулярную массу ПАВ.

**275.** Вычислите длину молекулы стеариновой кислоты ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ), адсорбированной на поверхности воды в *n*-гексане. Площадь одной молекулы кислоты в насыщенном монослое  $0,20 \text{ нм}^2$ , плотность кислоты  $0,839 \text{ г/см}^3$ .

**276.** Вычислите длину молекулы додецилсульфата натрия, адсорбированного на поверхности воды. Площадь одной молекулы вещества в насыщенном монослое  $0,33 \text{ нм}^2$ , плотность  $0,87 \text{ г/см}^3$ .

**277.** Вычислите площадь, занимаемую одним молекул ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ равна  $M = 144,2$ ,  $\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$ , толщина слоя  $\delta = 8,1 \text{ А}$ .



**278.** Вычислите площадь, занимаемую одним молем ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ 128,  $\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$ , толщина слоя  $\delta = 7,5 \text{ \AA}$ .

**279.** Вычислите длину молекулы стеариновой кислоты ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ), адсорбированной на поверхности воды в н-гексане. Площадь одной молекулы кислоты в насыщенном монослое  $0,19 \text{ нм}^2$ , плотность кислоты  $0,84 \text{ г/см}^3$ .

**280.** Вычислите площадь, занимаемую одним молем ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ  $M = 102$ ,  $\rho = 0,95 \text{ г/см}^3$ , толщина слоя  $\delta = 7,8 \text{ \AA}$ .

**Полимолекулярная адсорбция на границе твердый адсорбент – газ.  
Уравнение БЭТ**

**281 – 285.** По изотерме БЭТ адсорбции азота при 77 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота,  $S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$ .

<b>281</b>	$p/p_s$	0,04	0,09	0,16	0,20	0,30	
	A, моль/кг	2,20	2,62	2,94	3,11	3,58	
<b>282</b>	$p/p_s$	0,03	0,05	0,11	0,14	0,20	
	A, моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,33	
<b>283</b>	$p/p_s$	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16	0,18
	A, моль/кг	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12	3,23
<b>284</b>	$p/p_s$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	A, моль/кг	0,70	1,10	1,17	1,32	1,45	1,55
<b>285</b>	$p/p_s$	0,03	0,05	0,11	0,14	0,18	0,20
	A, моль/кг	0,48	0,54	0,64	0,68	0,72	0,75

**286 – 330.** По изотерме БЭТ адсорбции бензола при 293 К рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола, равна  $S_0 = 0,49 \text{ нм}^2$ .

<b>286</b>	$p/p_s$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,03	0,40
	A, МОЛЬ/КГ	0,36	0,51	0,60	0,68	0,82	0,98
<b>287</b>	$p/p_s$	0,06	0,12	0,20	0,30	0,40	0,50
	A, МОЛЬ/КГ	0,40	0,55	0,68	0,83	0,98	1,20
<b>288</b>	$p/p_s$	0,08	0,16	0,25	0,35	0,45	0,52
	A, МОЛЬ/КГ	0,46	0,61	0,76	0,89	1,09	1,26
<b>289</b>	$p/p_s$	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
	$A \cdot 10^2, \text{М}^3/\text{КГ}$	1,15	1,37	1,55	1,71	1,86	1,99
<b>290</b>	$p/p_s$	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	
	$A \cdot 10^2, \text{МОЛЬ}/\text{КГ}$	3,48	4,83	6,24	7,24	8,05	
<b>291</b>	$p/p_s$	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
	$A \cdot 10^2, \text{М}^3/\text{КГ}$	0,89	1,09	1,27	1,45	1,60	1,78
<b>292</b>	$p/p_s$	0,06	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	A, МОЛЬ/КГ	0,26	0,35	0,43	0,50	0,56	0,63
<b>293</b>	$p/p_s$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	A, МОЛЬ/КГ	0,18	0,26	0,33	0,37	0,42	0,46
<b>294</b>	$p/p_s$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	$A \cdot 10^2, \text{М}^3/\text{КГ}$	0,86	1,20	1,40	1,60	1,80	1,90
<b>295</b>	$p/p_s$	0,08	0,16	0,25	0,35	0,45	0,52
	$A \cdot 10^2, \text{М}^3/\text{КГ}$	1,03	1,37	1,70	1,99	2,44	2,82

<b>296</b>	$p/p_s$	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44
	$A \cdot 10^2$ , МОЛЬ/КГ	3,10	5,93	7,95	9,90	12,1	15,3
<b>297</b>	$p/p_s$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	$A \cdot 10^2$ , МОЛЬ/КГ	3,85	5,25	6,30	7,13	7,87	8,59
<b>298</b>	$p/p_s \cdot 10^2$	0,4	1,2	11,9	24,7	41,5	
	$A$ , МОЛЬ/КГ	3,49	4,28	5,74	6,20	6,69	
<b>299</b>	$p/p_s \cdot 10^2$	0,3	0,8	20,8	34,8	47,3	
	$A$ , МОЛЬ/КГ	2,63	2,89	3,14	3,30	3,47	
<b>300</b>	$p/p_s \cdot 10^2$	1,8	4,3	16,9	42,3	94,7	
	$A$ , МОЛЬ/КГ	1,57	1,76	1,99	2,11	2,18	

### Адсорбция на пористых адсорбентах по типу капиллярной конденсации

**301.** По экспериментальным данным конденсации паров воды в порах активированного угля при  $T = 293$  К построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 18 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль;  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>).

$p/p_s$ .....	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$A_{\text{адс}} 10^3$ , МОЛЬ/КГ	0,25	0,5	1,5	8,5	20,0	24,0	26,0
$A_{\text{дес}} 10^3$ , МОЛЬ/КГ	0,25	0,7	1,8	13,0	27,0	28,0	28,5

**302.** По экспериментальным данным конденсации паров метилового спирта на силикагеле при  $T = 293$  К построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,0406$  м<sup>3</sup>/моль;  $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>).

$p/p_s$ .....	0,125	0,250	0,5	0,62	0,75	0,85	1
$A_{\text{адс}} 10^3$ , моль/кг	2,5	3,5	4,8	6,3	13,0	19,0	22,5
$A_{\text{дес}} 10^3$ , моль/кг	2,5	3,9	5,2	6,7	17,5	21,0	22,5

**303.** По экспериментальным данным конденсации паров бензола на активированном угле при  $T = 293$  К построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,089$  м<sup>3</sup>/моль;  $\sigma = 29,9 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>).

$p/p_s$ .....	0,19	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9	0,99
$A_{\text{адс}} 10^3$ , моль/кг	4,5	5,4	6,5	10,2	14,4	17,0	20,0
$A_{\text{дес}} 10^3$ , моль/кг	4,5	6,2	9,0	13,9	17,6	19,0	20,0

**304.** По экспериментальным данным конденсации паров метилового спирта на активированном угле при  $T = 293$  К построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,0406$  м<sup>3</sup>/моль;  $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>).

$p/p_s$ .....	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$A_{\text{адс}} 10^3$ , моль/кг	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0
$A_{\text{дес}} 10^3$ , моль/кг	24,0	32,0	37,0	44,0	50,0	55,0

**305.** По экспериментальным данным конденсации паров воды на полиамиде при  $T = 293$  К построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,018$  м<sup>3</sup>/моль;  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>).

$p/p_s$ .....	0,12	0,25	0,5	0,74	0,86	1,0
$A_{\text{адс}} 10^3$ , моль/кг	1,0	1,4	1,7	2,3	3,0	5,0
$A_{\text{дес}} 10^3$ , моль/кг	1,0	1,7	2,3	2,9	3,8	5,0

**306.** По экспериментальным данным конденсации паров воды на активированном угле при  $T = 293$  К построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема

пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,018 \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ).

$p/p_s$ .....	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$A_{\text{адс}} \cdot 10^3$ , моль/кг	7,0	9,0	11,5	14,0	22,5	26,5	30,0
$A_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , моль/кг	7,0	10,3	13,5	16,5	25,0	27,6	30,0

**307.** По экспериментальным данным конденсации паров воды на активированном угле при  $T = 293 \text{ К}$  построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,018 \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ).

$p/p_s$ .....	0,23	0,43	0,5	0,53	0,62	0,74
$A_{\text{адс}} \cdot 10^3$ , моль/кг	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0
$A_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , моль/кг	0,5	2,7	5,3	7,8	14,5	16,0

**308.** По экспериментальным данным конденсации паров гептана на силикагеле при  $T = 293 \text{ К}$  построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,147 \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ).

$p/p_s$ .....	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$A_{\text{адс}} \cdot 10^3$ , моль/кг	3,7	4,8	7,1	14,1	18,7	21,0
$A_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , моль/кг	3,7	5,5	13,4	17,5	19,6	21,0

**309.** По экспериментальным данным конденсации паров воды на силикагеле при  $T = 293 \text{ К}$  построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,018 \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ).

$p/p_s$ .....	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$A_{\text{адс}} \cdot 10^3$ , моль/кг	2,86	4,29	5,85	7,4	8,7	10,0	11,0
$A_{\text{дес}} \cdot 10^3$ , моль/кг	3,38	5,2	8,58	10,0	10,8	11,0	11,44

**310.** По экспериментальным данным конденсации паров воды на монтмориллоните при  $T = 293 \text{ К}$  построить: 1) кривую капиллярной конденсации,

2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,018 \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ).

$p/p_s$ .....	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9
$A_{\text{адс}} 10^3$ , моль/кг	4,8	7,2	8,8	9,96	10,8	11,4	12,0	15,12
$A_{\text{дес}} 10^3$ , моль/кг	4,8	7,4	8,9	10,2	11,4	13,2	14,0	16,85.

**311.** По экспериментальным данным конденсации паров воды на активированном угле при  $T = 293 \text{ К}$  построить: 1) кривую капиллярной конденсации, 2) интегральную и 3) дифференциальную кривые распределения объема пор адсорбента по радиусам (молярный объем адсорбата  $v_m = 0,018 \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ).

$p/p_s$ .....	0,23	0,43	0,5	0,53	0,62	0,74
$A_{\text{адс}} 10^3$ , моль/кг	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0
$A_{\text{дес}} 10^3$ , моль/кг	0,5	2,7	5,3	7,8	14,5	16,0

**312.** Используя приведенные данные, постройте изотермы адсорбции и десорбции азота на силикагеле при  $77 \text{ К}$ . Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по размерам. При  $77 \text{ К}$  молярный объем азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$ ,  $p_s = 103,7 \text{ кПа}$ .

$p/p_s$	0,4	0,42	0,46	0,5	0,55	0,6	0,7	0,8
$A_{\text{адс}}$ , ммоль/г	2,3	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,2	4,5
$A_{\text{дес}}$ , ммоль/г	2,3	2,9	3,1	3,3	4,0	4,2	4,4	4,5

**313.** Постройте изотермы адсорбции и десорбции, используя экспериментальные данные о капиллярной конденсации азота на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $77 \text{ К}$ . Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по размерам. При  $77 \text{ К}$  молярный объем азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$ .

$p/p_s$	0,18	0,39	0,47	0,52	0,62	0,70	0,83	0,96	0,99
$A_{\text{адс}}$ , моль/г	0,037	0,069	0,087	0,102	0,131	0,159	0,217	0,276	0,292
$A_{\text{дес}}$ , моль/г	0,037	0,081	0,104	0,132	0,177	0,195	0,273	0,408	0,292

**314.** Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор мезопористого адсорбента по размерам, используя данные о капиллярной конденсации азота при 77 К. При этой температуре молярный объём жидкого азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж}/\text{м}^2$ ,  $p_S = 103,7 \text{ кПа}$ . Объём паров адсорбированного азота приведён к нормальным условиям.

$P,$ кПа	2,8	18,6	39,9	48,2	54,0	64,2	72,6	86,1	99,6	102,2
$A_{\text{адс}},$ $\text{см}^3/\text{Г}$	0,342	0,832	1,551	1,965	2,276	2,928	3,562	4,871	6,190	6,535
$A_{\text{дес}},$ $\text{см}^3/\text{Г}$	0,342	0,832	1,890	2,320	2,950	3,980	4,300	6,110	9,151	6,535

**315.** Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам, используя экспериментальные данные об адсорбции азота на кварце при 77 К.

$p/p_S$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8
$A_{\text{адс}},$ ммоль/Г	1,5	1,6	1,7	2,0	2,1	2,3	2,5	3,2	4,8	5,3
$A_{\text{дес}},$ ммоль/Г	1,5	1,6	1,7	2,0	2,1	5,2	5,2	5,2	5,3	5,3

При 77 К молярный объём азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж}/\text{м}^2$ .

**316.** Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам, используя экспериментальные данные об адсорбции азота на катализаторе  $\text{CeO}_2$  при 77 К. Объём адсорбированного азота приведён к нормальным условиям. При 77 К молярный объём азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж}/\text{м}^2$ .

$p/p_S$	0,4	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85
$A_{\text{адс}}, \text{см}^3/\text{Г}$	70	72	75	80	85	90	100	105	110
$A_{\text{дес}}, \text{см}^3/\text{Г}$	70	75	90	110	110	110	110	110	110

**317.** Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам, используя экспериментальные данные об адсорбции азота на катализаторе  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  при 77 К. Объём адсорбированного азота приведён к нормальным

условиям. При 77 К молярный объём азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$ .

$P/P_S$	0,3	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65
$A_{\text{адс}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	65	70	71	73	75	78	80
$A_{\text{дес}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	65	70	75	77	80	80	80

**318.** Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам, используя экспериментальные данные об адсорбции азота на  $\text{SiO}_2$  при 77 К:

$p/p_S$	0,2	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,7
$A_{\text{адс}}, \text{ моль/Г}$	3,8	4,1	4,2	4,3	4,9	5,3	5,8	5,9	6,2
$A_{\text{дес}}, \text{ моль/Г}$	3,8	4,1	4,3	4,5	5,1	5,8	6,1	6,2	6,2

При 77 К молярный объём азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$ .

**319.** Используя приведенные данные, постройте изотермы адсорбции и десорбции азота на катализаторе  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  при 77 К. Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам. При 77 К молярный объём азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$ ,  $p_S = 103,7 \text{ кПа}$ .

$P, \text{ кПа}$	20,7	31,1	41,4	51,8	62,2	72,6	82,9	93,3	103,7
$A_{\text{адс}}, \text{ моль/кг}$	0,079	0,092	0,115	0,144	0,180	0,220	0,265	0,310	0,341
$A_{\text{дес}}, \text{ моль/кг}$	0,079	0,097	0,122	0,170	0,220	0,264	0,293	0,322	0,341

**320.** Используя приведенные данные, постройте изотермы адсорбции и десорбции азота на силикагеле при 77 К. Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам. При 77 К молярный объём азота  $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$ ,  $p_S = 103,7 \text{ кПа}$ .

$p/p_S$	0,2	0,3	0,4	0,42	0,45	0,5	0,55	0,6
$A_{\text{адс}}, \text{ ммоль/Г}$	5,0	6,0	7,0	7,5	7,6	7,8	8,0	9,2
$A_{\text{дес}}, \text{ ммоль/Г}$	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,2	9,2	9,2



## Ионообменная адсорбция

**321 – 320.** Для полного обессоливания методом ионообменной адсорбции  $V$  м<sup>3</sup> природной или разбавленной сточной воды последовательно пропускают через колонки, содержащие  $m_1$  кг катионита в Н-форме, ДОЕ<sub>кат</sub> моль-экв/кг и  $m_2$  кг анионита в ОН-форме, ДОЕ<sub>анио</sub> моль-экв/кг (табл. 3.2).

1) Напишите уравнения ионообменных реакций, протекающих на катионите и анионите с участием ионов каждой соли.

2) Определите, в какой последовательности будут адсорбироваться ионы на катионите и анионите, расположив их в ряд по уменьшению адсорбируемости.

3) Пересчитайте концентрацию солей в водном растворе, выраженную в г/л, в молярную концентрацию эквивалентов (моль экв/л) и определите суммарную концентрацию солей в (моль экв/л).

4) Рассчитайте количество ( $m_1$  и  $m_2$ , кг) катионита и анионита, достаточного для обессоливания заданного объема воды.

Т а б л и ц а 3.2. Данные для решения задач

Номер задачи	ДОЕ <sub>катионита</sub> , Моль экв/кг	ДОЕ <sub>анионита</sub> , Моль экв/кг	$V$ , м <sup>3</sup>	Формула соли	Концентр. $C_{эл}$ , г/л
<b>321.</b>	4,2	3,5	100	NaCl MgSO <sub>4</sub> Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub>	0,025 0,04 0,012 0,006
<b>322.</b>	4,0	3,8	50	MgCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ] H <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,012 0,021 0,030 0,025
<b>323.</b>	4.2	4.7	150	CdCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub> KCl FeCl <sub>3</sub>	0,015 0,02 0,03 0,018
<b>324.</b>	4,0	4,2	80	AgNO <sub>3</sub> Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,041 0,033 0,028 0,011

Номер задачи	ДОЕ <sub>катионита</sub> , Моль экв/кг	ДОЕ <sub>анионита</sub> , Моль экв/кг	V, м <sup>3</sup>	Формула соли	Концентр. С <sub>эл</sub> , г/л
325.	4,0	4,2	120	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AgNO <sub>3</sub> Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,01 0,04 0,021 0,012
326.	3,5	4,2	65	SnCl <sub>2</sub> CdCl <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub> NaNO <sub>3</sub>	0,014 0,01 0,021 0,014
327.	4,0	3,8	50	MgCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ] H <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] AgNO <sub>3</sub>	0,012 0,021 0,030 0,041
328.	4,0	4,2	80	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,025 0,033 0,028 0,011
329.	4,0	4,2	120	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaCl Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,01 0,025 0,021 0,012
330.	4,2	3,5	100	AgNO <sub>3</sub> MgSO <sub>4</sub> Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub>	0,01 0,04 0,012 0,006

**331 – 363.** Для полного обессоливания методом ионообменной адсорбции V м<sup>3</sup> природной или разбавленной сточной воды последовательно пропускают через колонки, содержащие m<sub>1</sub> кг катионита в Н-форме, ДОЕ<sub>кат</sub>, моль экв/кг и m<sub>2</sub> кг анионита в ОН-форме, ДОЕ<sub>анио</sub>, моль экв/ кг (табл. 3.3).

1) Напишите уравнения ионообменных реакций, протекающих на катионите и анионите с участием ионов каждой соли.

2) Определите, в какой последовательности будут адсорбироваться ионы на катионите и анионите, расположив их в ряд по уменьшению адсорбируемости.

3) Пересчитайте концентрацию солей в водном растворе, выраженную в г/л, в молярную концентрацию эквивалентов (моль экв/л) и определите суммарную концентрацию солей в (моль экв/л).

4) Рассчитайте объем ( $V$ , м<sup>3</sup>) воды, из которого при заданных параметрах процесса можно полностью извлечь соли.

Т а б л и ц а 3.3. Данные для решения задач

Номер задачи	$m_1$ , кг	$m_2$ , кг	ДОЕ <sub>катионита</sub> , Моль экв/кг	ДОЕ <sub>анионита</sub> , Моль экв/кг	Формула соли	Концентр. $C_{эл}$ , г/л
<b>331.</b>	1	1	4,8	4,0	MgCl <sub>2</sub> NaCl MgSO <sub>4</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,031 0,031 0,023 0,018
<b>332.</b>	1.5	2	4,3	3,9	AlCl <sub>3</sub> Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,020 0,012 0,037 0,025
<b>333.</b>	1	1,5	3,5	3,8	NaCl MgCl <sub>2</sub> CaSO <sub>4</sub> AlCl <sub>3</sub>	0,025 0,03 0,01 0,021
<b>334.</b>	2	2.5	4,5	3,8	CuSO <sub>4</sub> NaCl MgSO <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,015 0,022 0,013 0,032
<b>335.</b>	2,0	2,0	3,9	4,0	NaCl MgCl <sub>2</sub> MgSO <sub>4</sub> AlCl <sub>3</sub>	0,022 0,04 0,021 0,018
<b>336.</b>	1	1	4,8	4,0	MgCl <sub>2</sub> NaCl MgSO <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,031 0,031 0,023 0,032
<b>337.</b>	2	2.5	4,5	3,8	CuSO <sub>4</sub> NaCl MgSO <sub>4</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,015 0,022 0,013 0,018

Номер задачи	$m_1$ , кг	$m_2$ , кг	ДОЕ <sub>катионита</sub> , Моль экв/кг	ДОЕ <sub>анионита</sub> , Моль экв/кг	Формула соли	Концентр. $C_{\text{эл}}$ г/л
<b>338.</b>	1	1,5	3,5	3,8	NaCl MgSO <sub>4</sub> MgCl <sub>2</sub> AlCl <sub>3</sub>	0,025 0,021 0,03 0,021
<b>339.</b>	2,0	2,0	3,9	4,0	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub> MgCl <sub>2</sub> AlCl <sub>3</sub>	0,025 0,01 0,04 0,018
<b>340.</b>	1,5	2	4,3	3,9	AlCl <sub>3</sub> Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> NaCl	0,020 0,012 0,037 0,022

### Электрокинетические явления

**341.** Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц кварцевого стекла, если скорость передвижения этих частиц в водном растворе NaCl равна 2,2 мкм/с при постоянной напряженности электрического поля 100 В/м. Вязкость раствора  $1,14 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 82, температура 288 К.

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

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

**344.** Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя Fe(OH)<sub>3</sub> по данным электрофореза: разность потенциалов 170 В, расстояние между электродами 0,45 м, смещение границы золя к катоду составило 12 мм за 30 мин. При температуре опыта, равной 298 К, вязкость дисперсионной (водной) среды  $8,94 \cdot 10^{-4}$  Па·с и относительная диэлектрическая проницаемость среды 78,2.

**345.** Рассчитайте электрофоретическую скорость частиц глины, если электрокинетический потенциал частиц 48,8 мВ, разность потенциалов между электродами равна 220 В, а расстояние между ними 44 см, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с и относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

**346.** Рассчитайте напряженность электрического поля (градиент потенциала), если электрокинетический потенциал частиц золя гидроксида железа равен 52,5 мВ, электрофоретическая скорость частиц  $3,7 \cdot 10^{-4}$  см/с, вязкость среды  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па·с, а относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

**347.** Определите электрокинетический потенциал на границе раздела фаз керамический фильтр – водный раствор KCl, если при протекании раствора скорость электроосмоса 0,03 мл/с, удельная электрическая проводимость среды  $1,3 \cdot 10^{-2}$  См·м<sup>-1</sup>, сила тока при осмосе  $2 \cdot 10^{-2}$  А, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

**348.** Рассчитайте величину электрокинетического потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор KCl. Процесс электроосмоса характеризовался следующими данными: сила тока  $4 \cdot 10^{-4}$  А, время перемещения  $1 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup> раствора составило 12,4 с, удельная электрическая проводимость среды  $1,8 \cdot 10^{-2}$  См·м<sup>-1</sup>, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

**349.** Рассчитайте скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури в воде, если электрокинетический потенциал составляет 58 мВ, напряженность электрического поля  $5 \cdot 10^{-2}$  В/м, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

**350.** Рассчитайте электрофоретическую скорость частиц золя сульфида мышьяка, если электрокинетический потенциал частиц равен 89,5 мВ, внешняя разность потенциалов между электродами 240 В, расстояние между электродами 0,2 м, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

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

**352.** Рассчитайте электрокинетический потенциал на границе раздела фаз кварц – водный раствор KCl по следующим данным электроосмоса: сила тока  $2 \cdot 10^{-3}$  А, время переноса 0,01 мл раствора 110 с, удельная электрическая проводимость раствора  $6 \cdot 10^{-2}$  См·м<sup>-1</sup>, вязкость  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

**353.** Рассчитайте электрокинетический потенциал по экспериментальным данным электрофореза золя гидроксида кремния в растворе Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, если электрофоретическая подвижность  $V_{эф}$  равна  $19 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/(с·В). Относи-

тельная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, вязкость  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, дисперсная фаза перемещается к аноду.

**354.** Определите электрокинетический потенциал частиц золя сульфида мышьяка, если при измерении электрофоретической скорости частиц разность потенциалов равна 240 В, расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 10 мин 14,36 мм, вязкость среды  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

**355.** Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц суспензии, если электрофоретическая скорость частиц равна  $1,99 \cdot 10^{-6}$  м/с. Напряженность электрического поля составляет 0,57 В/см, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

**356.** Рассчитайте электрофоретическую скорость частиц золя золота, если напряженность электрического поля 1000 В/м, а электрокинетический потенциал составляет 58 мВ. Вязкость среды  $1,14 \cdot 10^{-3}$  Па·с, а относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

**357.** Определите, при какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора KCl через мембрану из полистирола его объемная скорость будет равна  $5,5 \cdot 10^{-10}$  м<sup>3</sup>/с. Удельная электрическая проводимость среды  $9 \cdot 10^{-2}$  См·м<sup>-1</sup>, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1. Величина электрокинетического потенциала равна 10 мВ.

**358.** Определите электрокинетический потенциал частиц золя гидроксида железа, если электрофорез происходил при следующих условиях: напряженность электрического поля 500 В/м, перемещение частиц за 10 мин на 12 мм, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

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

**360.** Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности частиц бентонитовой глины по результатам электрофореза при следующих условиях: расстояние между электродами 25 см, напряжение 100 В, за 15 мин частицы перемещаются на 6 мм к аноду, относительная диэлектрическая проницаемость среды 78,2 при 298 К, вязкость  $8,84 \cdot 10^{-4}$  Па·с.

### **Очистка воды от примесей методом коагуляции**

**361.** Перед подачей речной воды в цеха завода ее осветляют: вводят в нее электролит – коагулятор и образовавшийся ил отстаивают в специальных отстойниках. Рассчитайте расход  $Al_2(SO_4)_3$  (кг в сутки), если потребность в

воде на предприятии  $100\ 000\ \text{м}^3/\text{сут.}$ , а порог коагуляции по  $\text{NaCl}$  равен  $288\ \text{моль}/\text{м}^3$ . Считать знак электрических зарядов коллоидных частиц отрицательным.

**362.** Отработанные растворы производства фотоматериалов содержат коллоидное серебро в виде галогенидов. Рассчитайте расход  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в кг на  $100\ \text{м}^3$  сточных вод, предполагая, что знак электрических зарядов коллоидных частиц положительный. Пороги коагуляции,  $\text{ммоль}/\text{дм}^3$ , равны: для одновалентных ионов – 142; для двухвалентных – 2,43; для трехвалентных – 0,068.

**363.** Рассчитайте расход 26 % раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{м}_3$  ( $\rho = 1300\ \text{кг}/\text{м}^3$ ) на подготовку  $1000\ \text{м}^3$  сточных вод к очистке от коллоидных частиц, если знак их электрических зарядов отрицательный. Порог коагуляции рассматриваемого золя по отношению к  $\text{NaCl}$  равен  $235\ \text{моль}/\ \text{м}^3$ .

**364.** Производственные сточные воды содержат коллоидное серебро в виде галогенидов. Рассчитайте расход  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  на очистку  $500\ \text{м}^3$  сточных вод, предполагая, что знак электрических зарядов коллоидных частиц отрицательный. Пороги коагуляции,  $\text{моль}/\text{м}^3$ , для одновалентных ионов 142; для двухвалентных – 2,43; для трехвалентных – 0,068.

**365.** Речная вода содержит коллоидные частицы органических примесей. Для использования ее в целях завода предварительно проводят коагуляцию, а затем отстаивают в специальных отстойниках для удаления ила. Рассчитайте расход  $\text{NaCl}$  (кг в сутки), если расход воды на предприятии  $300\ 000\ \text{м}^3/\text{сут.}$ , а порог коагуляции по  $\text{NaCl}$  –  $52\ \text{моль}/\text{м}^3$ .

**366.** Для осветления речной воды перед подачей ее в цеха завода используют специальные электролиты коагуляторы. Рассчитайте расход  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$  кг в сутки для каждого электролита отдельно), если расход воды на заводе составляет  $250\ 000\ \text{м}^3/\text{сут.}$ , порог коагуляции по  $\text{NaCl}$  –  $52\ \text{моль}/\text{м}^3$ , а по  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –  $0,68\ \text{моль}/\text{м}^3$ . Укажите знак электрических зарядов взвешенных частиц в речной воде.

**367.** Сточные воды производства фотоматериалов содержат коллоидное серебро в виде иодида серебра. Рассчитайте расход  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , кг, на очистку  $1000\ \text{м}^3$  сточных вод, предполагая, что знак электрических зарядов коллоидных частиц положительный. Пороги коагуляции,  $\text{моль}/\text{м}^3$ , для одновалентных ионов – 140; для двухвалентных – 1,98; для трехвалентных – 0,052.

**368.** Для осветления технической воды в нее вводят электролит – коагулятор и образовавшийся ил отстаивают в специальных отстойниках. Рассчитайте расход  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeSO}_4$  кг/сут., если знак коллоидных частиц отрицательный, отработанная техническая вода составляет  $250\ 000\ \text{м}^3/\text{сут.}$ , по-

рог коагуляции для двухвалентных ионов равен  $0,68 \text{ моль/м}^3$ , для трехвалентных –  $0,012 \text{ моль/м}^3$ .

**369.** Для очистки природной воды, используемой в гальваническом производстве, в нее вводят электролит коагулятор и образовавшийся ил отстаивают в специальных отстойниках. Рассчитайте расход  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NaCl}$  (каждого в отдельности), если расход воды на предприятии составляет  $200\,000 \text{ м}^3/\text{сут}$ , а пороги коагуляции равны: по  $\text{NaCl}$  –  $52 \text{ моль/м}^3$ , по  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  –  $0,23 \text{ моль/м}^3$ . Укажите знак электрических зарядов взвешенных частиц в природной воде.

**370.** Для очистки сточных вод от коллоидного серебра в виде иодидов используют хлорид железа (II). Рассчитайте расход на  $500 \text{ м}^3$  сточных вод, предполагая, что знак электрических зарядов коллоидных частиц отрицательный. Пороги коагуляции,  $\text{моль/м}^3$ , для одновалентных ионов – 120; для двухвалентных – 1,92; для трехвалентных – 0,052.

**371.** Рассчитайте расход 26 % раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в  $\text{м}^3$  ( $\rho = 1300 \text{ кг/м}^3$ ) на подготовку  $1000 \text{ м}^3$  сточных вод, если знак электрических зарядов коллоидных частиц положительный. Пороги коагуляции для одновалентных ионов –  $127 \text{ моль/м}^3$ , для двухвалентных –  $1,85 \text{ моль/м}^3$ , для трехвалентных –  $0,042 \text{ моль/м}^3$ .

**372.** В пробе сточных вод объемом  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  после добавления к ней  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  26%-го раствора  $\text{NaCl}$  ( $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$ ) появляются хлопья. Определите порог коагуляции рассматриваемого золя по отношению к  $\text{NaCl}$ .

**373.** Сточная вода содержит коллоидные частицы  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Порог коагуляции этого золя по  $\text{NaCl}$  равен  $50,4 \text{ моль/м}^3$ . Рассчитайте объем 30%-го раствора  $\text{CaCl}_2$  ( $\rho = 1280 \text{ кг/м}^3$ ), необходимый, чтобы вызвать коагуляцию в  $100 \text{ м}^3$  указанного золя, если знак коллоидных частиц положительный.

**374.** В сточных водах содержится золь гидроксида алюминия. Рассчитайте порог коагуляции этого золя по  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , если на коагуляцию частиц из  $30 \text{ м}^3$  этого золя расходуется  $0,33 \text{ м}^3$  20%-го раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\rho = 1\,060 \text{ кг/м}^3$ ).

**375.** Рассчитайте расход 30%-го раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в  $\text{м}^3$  ( $\rho = 1320 \text{ кг/м}^3$ ) на подготовку  $10\,000 \text{ м}^3$  сточных вод, если знак заряда коллоидных частиц, содержащихся в этих сточных водах, является отрицательным. Пороги коагуляции равны: для одновалентных ионов  $135 \text{ моль/м}^3$ , для двухвалентных –  $1,89 \text{ моль/м}^3$ , для трехвалентных –  $0,038 \text{ моль/м}^3$ .

**376.** К  $5 \text{ см}^3$  золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  для начала явной коагуляции необходимо добавить один из следующих растворов:  $4 \text{ см}^3$  1М  $\text{KCl}$ ;  $0,5 \text{ см}^3$  0,01М  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $3,9 \text{ см}^3$  0,0005 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Вычислите пороги коагуляции для этих электролитов. Определите, во сколько раз коагулирующая способность  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  выше, чем у  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KCl}$ .



**377.** В три колбы налито по  $50 \text{ см}^3$  золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Чтобы вызвать коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу  $5,30 \text{ см}^3$   $1 \text{ М}$   $\text{KCl}$ , в другую  $31,5 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ М}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в третью  $18,7 \text{ см}^3$   $0,001 \text{ М}$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Вычислите пороги коагуляции каждого электролита и определите знак заряда частиц золя.

**378.** Рассчитайте, какой объем ( $\text{м}^3$ ) раствора  $0,01 \text{ М}$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  требуется для коагуляции  $10 \text{ м}^3$  золя  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Порог коагуляции равен  $96 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$ .

**379.** Рассчитайте, какой объем ( $\text{см}^3$ ) раствора электролита  $0,01 \text{ М}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  нужно добавить к  $10 \text{ л}$  золя гидроксида алюминия, чтобы вызвать его коагуляцию. Порог коагуляции по данному электролиту  $0,63 \text{ ммоль/л}$ .

**380.** Для коагуляции  $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  золя  $\text{AgI}$  с отрицательным зарядом частиц требуется  $0,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Концентрация электролита равна  $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ . Найдите порог коагуляции золя под действием  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

### 3.3 Варианты контрольных заданий

Таблица 3.4

Номер варианта	Номера вопросов	Номера задач
<b>1</b>	1, 109, 28, 116, 64, 86	121; 160; 170, 181, 202, 235, 241, 280, 283, 301, 321, 353, 361
<b>2</b>	15, 11, 35, 117, 27, 88	122; 141; 171, 182, 203, 236, 242, 279, 284, 302, 322, 354, 362
<b>3</b>	16, 4, 38, 65, 34, 90	123; 142; 172, 183, 204, 237, 243, 278, 285, 303, 323, 355, 363
<b>4</b>	21, 5, 41, 35, 44, 87	124; 143; 173, 184, 205, 238, 244, 277, 286, 304, 324, 356, 364
<b>5</b>	46, 111, 56, 37, 47, 91	125; 144, 174, 185, 206, 239, 245, 276, 287, 305, 325, 357, 365
<b>6</b>	48, 13, 57, 66, 75, 89	126; 145, 175, 186, 207, 240, 246, 275, 288, 310, 326, 358, 366
<b>7</b>	51, 22, 58, 67, 76, 92	127; 146, 176, 187, 208, 230, 247, 274, 289, 311, 327, 359, 367
<b>8</b>	53, 2, 59, 68, 78, 93	128; 147, 177, 188, 209, 231, 248, 273, 290, 312, 328, 360, 368
<b>9</b>	19, 25, 60, 118, 77, 23	129; 148, 178, 189, 210, 232, 249, 272, 281, 313, 329, 352, 369
<b>10</b>	30, 29, 98, 69, 79, 94	130; 149, 179, 190, 220, 233, 250, 268, 293, 314, 330, 351, 370
<b>11</b>	32, 42, 99, 70, 80, 24	131; 150, 180, 199, 219, 234, 251, 270, 291, 315, 331, 341, 371
<b>12</b>	33, 45, 100, 71, 82, 20	132; 151, 169, 198, 218, 221, 252, 269, 292, 316, 332, 342, 372
<b>13</b>	36, 51, 101, 119, 81, 10	133; 152, 168, 197, 217, 222, 253, 268, 293, 317, 333, 343, 373
<b>14</b>	39, 54, 105, 72, 83, 8	134; 153, 167, 196, 216, 223, 254, 267, 294, 318, 334, 344, 374
<b>15</b>	40, 55, 106, 74, 96, 7	135; 154, 166, 195, 215, 224, 255, 266, 295, 319, 335, 345, 375
<b>16</b>	43, 31, 111, 103, 104, 6	136; 155, 165, 194, 214, 225, 256, 265, 296, 320, 336, 346, 376
<b>17</b>	49, 14, 112, 105, 95, 2	137; 156, 164, 193, 213, 226, 257, 264, 297, 306, 337, 347, 377
<b>18</b>	54, 9, 113, 110, 84, 3	138; 157, 163, 192, 212, 227, 258, 263, 298, 307, 338, 348, 378

Номер варианта	Номера вопросов	Номера задач
<b>19</b>	62, 17, 114, 73, 97, 9	139; 158, 162, 191, 211, 228, 259, 262, 300, 308, 339, 349, 379
<b>20</b>	63, 26, 115, 98, 85, 12	140; 159, 161, 200, 201, 229 260, 261, 299. 309, 340, 350, 380
<b>21</b>	109, 28, 41, 117, 27, 88	136; 155, 164, 193, 212, 227, 259, 262, 300, 309, 339, 349, 378
<b>22</b>	15. 11, 35, 116, 64, 86	121; 160; 161, 200, 214, 225, 241, 279, 284, 301, 321, 354, 362
<b>23</b>	16, 4, 38, 66, 75, 89	134; 153, 170, 181, 213, 226, 245, 280, 283, 303, 323, 360, 368
<b>24</b>	46, 111, 56, 35, 44, 87	132; 151, 163, 192, 212, 227, 243, 277, 286, 310, 326, 342, 372
<b>25</b>	51, 22, 58, 69, 79, 94	130; 149 172, 183, 211, 228, 249, 263, 298, 312, 328, 345, 375
<b>26</b>	30, 29, 98, 71, 82, 20	129; 148, 165, 194, 201, 229, 254, 270, 291, 314, 330, 359, 367
<b>27</b>	36, 51, 101, 72, 83, 8	126; 145, 174, 185, 220, 233, 258, 273, 290, 316, 332, 355, 363
<b>28</b>	40, 55, 106, 103, 104, 6	127; 146, 167, 196, 209, 231, 255, 268, 293, 317, 333, 354, 362
<b>29</b>	62, 17, 114, 110, 84, 3	125; 144, 178, 189, 219, 234, 251. 272, 281, 320, 336, 347, 377
<b>30</b>	43, 31, 111, 98, 85, 12	122; 141; 180, 199, 203, 236, 260, 280, 283, 309, 339, 344, 374
<b>31</b>	39, 54, 105, 67, 76, 92	131; 150, 169, 198, 202, 235, 259, 261, 285, 306, 337, 346, 376

## 4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

### Работа 4.1. Получение коллоидных систем методом химической конденсации

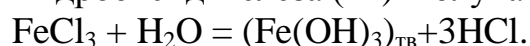
Конденсационным способом могут быть получены системы любой степени дисперсности, в том числе лиозоли (коллоидные системы с размерами частиц  $10^{-9} - 10^{-7}$  м). По этому методу частицы новой фазы образуются в результате ассоциации атомов, молекул или ионов в жидкой или газообразной среде. Обычно этот процесс протекает в условиях пересыщения. При физической конденсации пересыщение достигается изменением таких параметров системы, как температура, давление, растворимость при замене растворителя. При химической конденсации пересыщение достигается в процессе химической реакции, при условии, что вновь образующееся соединение плохо растворимо в дисперсионной среде. Степень пересыщения, равна отношению концентрации пересыщенного раствора  $c$  к концентрации насыщенного раствора  $c_0$  при данной температуре.

Примером получения коллоидных растворов методом химической конденсации может быть любая химическая реакция, в результате которой образуется малорастворимое соединение. Стабилизатором полученного золя является электролит, присутствующий в системе, например, избыток одного из компонентов реакции, либо вводимый специально или растворимое соединение, образующееся в системе. В результате адсорбции ионов электролита на поверхности твердой фазы возникает ДЭС, образуется мицелла. Агрегативная устойчивость золя обеспечивается электростатическим фактором устойчивости.

#### а) Получение золя гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$

**Необходимые принадлежности и реактивы:** электрическая плитка, коническая колба на 150 мл, пипетка, 2%-й раствор  $\text{FeCl}_3$ , дистиллированная вода.

Гидроксид железа (III) получают по реакции гидролиза:



Стабилизатором в этом случае может быть  $\text{FeCl}_3$ , если он взят в избытке, или растворимое соединение  $\text{FeOCl}$ , которое образуется в результате химического взаимодействия (*обратите внимание*) *только поверхностных* молекул агрегата  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с  $\text{HCl}$ :  $(\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{FeOCl} + 2\text{H}_2\text{O})$ .

Молекулы  $\text{FeOCl}$  диссоциируют на ионы  $\text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$ .

На поверхности частиц гидроксида железа адсорбируются потенциалопределяющие ионы ( $n\text{FeO}^+$ ), близкие по своей природе к составу агрегата. Эквивалентное количество хлорид-ионов  $\text{Cl}^-$  (противоионы) образует адсорбционную  $(n - x)\text{Cl}^-$  и диффузную  $(x\text{Cl}^-)$  части ДЭС – образуется мицелла следующей формулы:  $\{ [\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \ n\text{FeO}^+ \ (n - x)\text{Cl}^- \} \ x\text{Cl}^-$ .

### **Экспериментальная часть**

100 мл дистиллированной воды нагревают до кипения. Затем в кипящую воду по каплям добавляют 5–10 мл 2% – ного раствора FeCl<sub>3</sub>. Получают коллоидный раствор гидроксида железа интенсивного красно-коричневого цвета.

Форма отчета:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Дать определения понятиям *коллоидная система, золь, лиозоль, мицелла*.
4. Объяснить механизм получения золей методом конденсации.
5. Написать реакцию образования двуокиси марганца.
6. Написать формулу мицеллы полученного золя.
7. Объяснить строение мицеллы. Назвать стабилизатор. Определить знак заряда коллоидной частицы.

### **б) получение золя двуокиси марганца**

Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до двуокиси марганца:



Стабилизатор – взятый в избытке KMnO<sub>4</sub>. Потенциалоопределяющие ионы MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, противоионы K<sup>+</sup>.

**Экспериментальная часть.** К 1 мл 1,5%-го раствора KMnO<sub>4</sub> в пробирке добавляют 10 мл воды. По каплям из пипетки вводят 0,5 мл 1%-го раствора тиосульфата натрия. Получают золь двуокиси марганца с отрицательно заряженными гранулами (коллоидными частицами).

Форма отчета:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Дать определения понятиям *коллоидная система, золь, лиозоль, мицелла*.
4. Объяснить механизм получения золей методом конденсации.
5. Написать реакцию образования двуокиси марганца.
6. Написать формулу мицеллы полученного золя.
7. Объяснить строение мицеллы. Назвать стабилизатор. Определить знак заряда коллоидной частицы.

### **Работа 4.2. Взаимная коагуляция золей**

Взаимная коагуляция или гетерокоагуляция наблюдается при смешивании двух разнородных золей. Взаимная коагуляция характерна в основном для систем, коллоидные частицы которых имеют заряды противоположного знака. Перекрытие диффузных слоев разноименно заряженных частиц золей приводит к нарушению агрегативной устойчивости и, как результат, коагу-

ляции коллоидных растворов. В этом случае коагуляция происходит тем полнее, чем полнее произойдет нейтрализация зарядов частиц.

Полная взаимная коагуляция произойдет при таком объемном соотношении дисперсных систем, когда суммарный заряд частиц одного золя станет равным по величине суммарному заряду частиц другого золя. Соотношение объемов зависит от различных факторов, например, от дисперсности, природы и заряда ионов двойного электрического слоя. При избытке одного из зольных ионов перераспределяются, образуя измененные двойные слои вокруг агрегированных частиц. В этом случае возникает система со знаком заряда частиц того золя, который имеется в избытке.

По типу гетерокоагуляции происходит нарушение устойчивости коллоидных систем при водоподготовке и очистке сточных вод. В воду добавляют, например, соли алюминия, железа. Соли алюминия и железа в результате гидролиза образуют золи гидроксидов, коллоидные частицы которых имеют положительный заряд (см. работу 4.1, п.а). Вновь образовавшийся золь гидроксида металла и исходная дисперсная система взаимно коагулируют. Кроме того, гидроксиды выделяются на частицах примесей, что также способствует укрупнению частиц. В результате гетерокоагуляции образуются в основном рыхлые осадки – частицы коагулируют во вторичном энергетическом минимуме (частицы непосредственно не контактируют между собой, их разделяет прослойка дисперсионной среды).

**Экспериментальная часть.** Исходные коллоидные растворы: гидрозоль двуокиси марганца (с отрицательно заряженными частицами), полученный в результате восстановления  $\text{KMnO}_4$  сульфитом натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в нейтральной среде; гидрозоль гидроксида железа (с положительно заряженными частицами), полученный по реакции гидролиза хлорного железа при избытке  $\text{FeCl}_3$ .

Порядок выполнения работы

1. В пробирки налить последовательно золь гидроксида железа и золь двуокиси марганца в количествах, указанных в *табл. 4.1*. Содержимое пробирок перемешать.

2. Через 30 мин произвести осмотр пробирок; результат наблюдения отметить в *табл. 4.1*. (наличие коагуляции – «да», отсутствие – «нет»; для устойчивых зольных отметить окраску).

**Т а б л и ц а 4.1. Исходные данные и результат наблюдения**

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , мл	9,9	9,7	9,5	9,0	7,0	5,0	3,0	1,0	0,5	0,2
Объем золя $\text{MnO}_2$ , мл	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	9,5	9,8
Результат наблюдения										

Форма отчета:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Написать реакции получения исходных коллоидных растворов.
4. Объяснить механизм взаимной коагуляции. При каких условиях происходит полная взаимная коагуляция? По каким признакам можно судить о полной взаимной коагуляции?
5. Написать формулы мицелл исходных зольей и определить знак заряда их коллоидных частиц.

#### **Работа 4.3. Определение знака и величины электрокинетического потенциала по скорости электроосмоса**

Электрокинетический потенциал ( $\zeta$  – потенциал) является важнейшей характеристикой коллоидной системы и ее двойного электрического слоя. Дзета – потенциал однозначно характеризует электрические свойства границы раздела между адсорбционным слоем и диффузной частью ДЭС и определяется экспериментально из электрокинетических явлений, связанных с относительным перемещением фаз. Порядок величин  $\zeta$  – потенциала в зависимости от состава фаз и концентрации электролита обычно составляет  $0,01 \div 0,1$  В. Скорость как электроосмоса, так и электрофореза при постоянной разности потенциалов пропорциональна величине  $\zeta$ . Поэтому, определяя скорость перемещения заряженных частиц или скорость перемещения жидкости, можно вычислить величину электрокинетического потенциала.

Электроосмосом называют движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористого материала, мембраны, диафрагмы) под влиянием внешней разности потенциалов. Причиной движения жидкости является наличие двойного электрического слоя (ДЭС) на границе между твердым пористым материалом и жидкостью.

Схема ДЭС в одном из многочисленных капилляров диафрагмы представлена на *рис. 4.1*. Под действием внешнего электрического поля ионы диффузного слоя, прочно связанные с поверхностью твердой фазы, смещаются в сторону противоположно заряженного электрода. Ионы плотного слоя, относительно прочно связанные с твердой поверхностью, практически остаются неподвижными. Ионы диффузного слоя, перемещаясь в капилляре, увлекают за собой жидкость (дисперсионную среду), заполняющую капилляр. Смещение жидкости происходит не по границе твердое тело–жидкость, а по поверхности скольжения, расположенной на некотором расстоянии от твердой поверхности. Электрокинетический или дзета–потенциал ( $\zeta$ –потенциал) – это потенциал на поверхности скольжения.

С помощью электроосмоса можно определить знак заряда поверхности твердого пористого тела. Если жидкость движется к отрицательному полюсу, то ионы диффузного слоя, перемещающиеся в электрическом поле и вызывающие движение жидкости, заряжены положительно, а знак внутренней об-

кладки, определяющей заряд поверхности твердого тела, отрицательный. В случае движения жидкости к положительному полюсу твердая поверхность заряжена положительно. Электрическая сила, вызывающая движение гидратированных диффузных противоионов к противоположно заряженному электроду, уравнивается силой трения, возникающей в жидкости. При этом скорость перемещения фазы в электрическом поле будет зависеть: от свойств дисперсионной среды (вязкости  $\eta$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ); от строения и толщины ДЭС (величины электрокинетического потенциала  $\zeta$ ); от напряженности внешнего электрического поля  $H$ . Величину электрокинетического потенциала  $\zeta$  рассчитывают по формуле

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \kappa \cdot v}{I \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0},$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды, для водного раствора КСl – 0,001 Па с;  $\kappa$  – удельная электропроводимость КСl, равная  $1,27 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $v$  – объемная скорость движения дисперсионной среды,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $I$  – сила тока, А;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды, равная 81;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ .

Экспериментальные методы изучения электроосмоса и определения электрокинетического потенциала основаны на измерении объемной скорости движения дисперсионной среды. Для определения знака заряда поверхности надо определить, к какому (по знаку) электроду движется жидкость. Очевидно, что при движении мениска в стеклянной трубке 3 влево (рис. 4.2) жидкость перемещается через керамическую диафрагму к электроду 5; движение мениска вправо означает перемещение жидкости через диафрагму к электроду 6. (Знак электрода определяют экспериментально, согласно электрической схеме установки.).

### **Экспериментальная часть**

**Цель работы:** изучение электрокинетических явлений на примере электроосмоса; определение скорости электроосмоса, вычисление величины электрокинетического потенциала, определение знака заряда поверхности твердой фазы.

**Приборы и реактивы:** источник постоянного тока; прибор для электроосмоса – электроосмотическая ячейка; секундомер; раствор КСl – дисперсионная среда.

### **Порядок выполнения работы.**

1. Ознакомиться с устройством прибора для электроосмоса (рис. 4.1). Прибор представляет собой стеклянный сосуд 1, к нижней части которого прикреплена керамическая пористая диафрагма 2, выполняющая роль дисперсионной фазы. В боковую стенку сосуда впаяна градуированная стеклянная трубка 3 для определения направления и объема перемещаемой жидкости. Сосуд 1 с керамической диафрагмой помещен в воронкообразный сосуд 4, заполненный дисперсионной средой – слабым раствором КСl. Для создания



внешнего электрического поля используют медные электроды 5 и 6. Прибор подключен к источнику постоянного тока. В схему входят амперметр и переключатель.

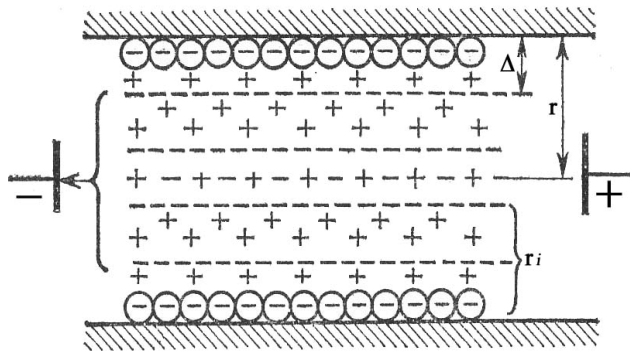


Рис. 4.1. Двойной электрический слой и схема движения жидкости в капилляре диафрагмы

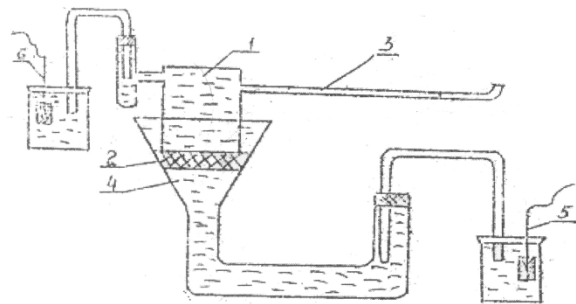


Рис. 4.2. Схема установки для наблюдения электроосмоса и определения величины  $\zeta$  – потенциала

2. Собрать электроосмотическую установку. Рукоятку переключателя установить в нейтральное положение.

3. Определить цену деления градуированной стеклянной трубки; определить цену деления шкалы амперметра. Результаты записать в *табл. 4.2*.

4. Включить источник постоянного тока. Рукоятку переключателя установить в одно из крайних положений. Начнется движение жидкости, это можно видеть по перемещению мениска в стеклянной трубке 3.

5. Определить объемную скорость перемещения жидкости. Для этого, воспользовавшись секундомером, определить время прохождения мениска жидкости в градуированной стеклянной трубке 3 через заданное количество делений.

6. Изменить положение рукоятки переключателя на противоположное и повторить эксперимент, описанный в п. 3. Далее, меняя положение рукоятки переключателя, выполнить заданное количество опытов, определяя время прохождения мениска жидкости влево и вправо. Результаты эксперимента записать в *табл. 4.2*.

7. Записать показания амперметра и, учитывая цену деления шкалы амперметра, рассчитать силу тока при электроосмосе.

8. Рассчитать среднюю скорость перемещения заданного объема жидкости в том и другом направлениях.

9. Рассчитать значение  $\zeta$ -потенциала при движении жидкости влево и вправо.

10. Определить знак заряда поверхности керамической мембраны. Для этого необходимо воспользоваться электрической схемой установки и схемой, иллюстрирующей механизм электроосмоса.

**Т а б л и ц а 4.2. Исходные данные и результаты эксперимента и расчетов**

Номер опыта при движении жидкости	Число делений	Время, с	Цена деления стекл. трубки, мл	Средняя объемная скорость, м <sup>3</sup> /с	Сила тока, А	Дзета-потенциал, мВ	Знак заряда поверхности
Влево 1 2 и т. д.							
Вправо 1 2 и т. д.							

**Форма отчета:**

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Дать определения понятиям «электроосмос» и «электрокинетический потенциал».
4. Краткое описание эксперимента.
5. Представить все необходимые расчеты.
6. Результаты эксперимента и расчетов представить в виде таблицы.
7. Нарисовать схему ДЭС исследуемой дисперсной системы; показать на схеме падение – потенциала и величину  $\zeta$ -потенциала.
8. Нарисовать схему электроосмоса и объяснить его механизм.
9. Объяснить, как Вы определили знак заряда поверхности диафрагмы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее учебное пособие построено с учетом самостоятельного освоения курса «Коллоидная химия» студентами заочной формы обучения.

В пособии изложены программа, рекомендации по изучению и краткие теоретические сведения по основным разделам курса. Практическое применение основных теоретических положений и коллоидно–химических закономерностей показано при решении типовых задач, приведенных в учебном пособии. Для успешного освоения курса студентам предложено также самостоятельно ответить на контрольные вопросы и решить задачи, изложенные в учебном пособии. В процессе подготовки к выполнению лабораторного практикума студенты познакомятся с методиками получения и исследования дисперсных систем, спланируют эксперимент и выполнят его в период экзаменационной сессии.

Коллоидная химия играет важную роль в современном научно-техническом прогрессе. Без коллоидно-химических процессов невозможны многие процессы энерго– и ресурсосбережения, добыча и переработка нефти и других полезных ископаемых, технологические операции в химической, металлургической, пищевой, легкой промышленности, производство строительных материалов, медицинских препаратов.

Изучение коллоидной химии – необходимое звено в подготовке квалифицированных специалистов в области охраны и реабилитации окружающей среды.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролов, Ю. Г. Коллоидная химия / Ю. Г. Фролов. – 3-е изд – М.: Альянс, 2004. – 464 с.
2. Гребенников, С. Ф. Физическая и коллоидная химия процессов защиты и реабилитации объектов окружающей среды: учеб. пособие / С. Ф. Гребенников, Л. М. Молодкина., М. Ю. Андрианова. – СПб.: изд-во Политех. СПбГПУ, 2010. – 477 с.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии / Учебное пособие для хим.-технолог. спец. вузов / под ред. В. И. Барановой. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. проф. Ю. Г. Фролова и доц. А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
5. Зайцева, Е. И. Коллоидная химия. Поверхностные явления в химической технологии: учеб. пособие / Е. И. Зайцева, С. Ф. Гребенников, Р. И. Ибрагимова – СПб.: СПГУТД, 2014. – 102 с.
6. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
7. Волков, В. А. Коллоидная химия / В. А. Волков. – М.: МГТУ, 2001. – 500 с.

При подготовке учебного пособия были использованы учебно-методические материалы:

- Вережников, В. Н. Избранные главы коллоидной химии: учеб. пособие / В. Н. Вережников. – Воронеж: изд.-полиграф. центр ВГУ, 2011. – 186 с.
- Цыренова, С. Б. Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии: учеб. пособие / С. Б. Цыренова, Е. И. Чебунина, Ф. П. Балдынова. – Улан-Удэ: изд-во ВСГТУ, 2000. – 210 с.
- Михеева, Е. В. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач: учеб. пособие / Михеева Е. В., Пиккула Н. П., Карбаинова С. Н. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 116 с.
- Яргаева В. А. Дисперсные системы: учеб. пособие / В. А. Яргаева, Л. В. Сеничева. – Хабаровск: изд-во Хабар. гос. техн. ун-та, 2003. – 135 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ .....	4
1. ПРОГРАММА КУРСА.....	6
2. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ КУРСА «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ» .....	9
2.1. Дисперсные системы и поверхностные явления. Основные понятия и определения.....	9
2.2. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем .....	16
2.3. Получение и стабилизация дисперсных систем .....	23
2.4. Термодинамика поверхностных явлений .....	27
2.5. Адсорбционные равновесия .....	38
2.6. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем .....	59
2.7. Особенности стабилизации и коагуляции микрогетерогенных систем .....	64
2.8. Растворы коллоидных ПАВ (мицеллярные коллоиды) .....	66
2.9. Растворы высокомолекулярных соединений .....	69
3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ .....	72
3.1. Теоретические вопросы .....	72
3.2. Задачи .....	80
3.3. Варианты контрольных заданий .....	114
4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ .....	116
Работа 4.1. Получение коллоидных систем методом химической конденсации .....	116
Работа 4.2. Взаимная коагуляция зольей .....	117
Работа 4.3. Определение знака и величины электрокинетического потенциала по скорости электроосмоса .....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	123
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	124

Учебное издание

Зайцева Елена Исидоровна  
Гребенников Сергей Федорович  
Ибрагимова Римма Ильгизовна

Коллоидная химия.  
Дисперсные системы и поверхностные явления

Учебное пособие

Издательский редактор Т. Н. Козлова

Оригинал-макет подготовлен авторами

Подписано в печать 10.06.2015 г. Формат 60x841/16  
Печать трафаретная. Усл. печ. л. 7,3  
Тираж экз. Заказ 560/15

Отпечатано в типографии ФГБОУВО «СПбГУПТД»  
191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26