

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ**  
**АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**Химический факультет**  
Кафедра физической и коллоидной химии

## **Задачник по коллоидной химии**

Издательство Алтайского государственного университета

Барнаул 2015

**Составители:** И.Е. Стась доц., к. х. н., И. А. Штоббе асс.

**Рецензент:** С.А. Безносюк проф., д. ф.-м. н..

Задачник предназначен для студентов 4-го курса специальности 020100.65 «Химия» и направления 020101.62 «Химия», а также для студентов 3-го курса специальности 280101.65 «Безопасность в техносфере»

Подписано в печать .

Формат Усл. печ. л. Тираж . Заказ

Типография Алтайского государственного университета

656049, Барнаул, ул. Димитрова, 66

Барнаул – 2015

## Содержание

Варианты задач	4
Глава 1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	5
Глава 2. Седиментация в дисперсных системах	10
Глава 3. Оптические свойства дисперсных систем	23
Глава 4. Поверхностные явления	29
Глава 5. Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел	39
Глава 6. Электрокинетические явления в дисперсных системах	48
Глава 7. Строение мицеллы гидрофобного золя. Коагуляция гидрофобного золя	59
Литература	64

## Варианты задач

№ варианта	Глава 1	Глава 2	Глава 3	Глава 4	Глава 5	Глава 6	Глава 7
1	1	2, 28	3	4, 12	5, 34	6	7, 33
2	2	3, 29	4	5, 30	6, 33	7	8, 34
3	3	4, 30	5	6, 31	7, 32	8	9, 35
4	4	5, 31	6	7, 32	8, 31	9	10, 26
5	5	6, 32	7	8, 33	9, 30	10	11, 27
6	6	7, 33	8	9, 34	10, 29	11	12, 28
7	7	8, 1	9	10, 35	11, 28	12	13, 15
8	8	9, 2	10	11, 36	12, 27	13	14, 30
9	9	10, 3	11	12, 37	13, 26	14	15, 32
10	10	11, 4	12	13, 38	14, 25	15	16, 31
11	11	12, 5	13	14, 39	15, 24	16	17, 1
12	12	13, 6	14	15, 40	16, 23	17	18, 2
13	13	14, 7	15	16, 41	17, 22	18	19, 3
14	14	15, 8	16	17, 42	18, 1	19	20, 4
15	15	16, 9	17	18, 43	19, 2	20	21, 5
16	16	17, 10	18	19, 1	20, 3	21	22, 6
17	17	18, 11	19	20, 2	21, 4	22	23, 7
18	18	19, 12	20	21, 3	22, 5	23	24, 8
19	19	20, 13	21	22, 4	23, 27	24	25, 9
20	20	21, 14	22	23, 5	24, 28	25	26, 10
21	21	22, 15	23	24, 6	25, 29	1	27, 11
22	22	23, 16	24	25, 7	1, 30	2	28, 12
23	23	24, 17	2	26, 8	2, 31	3	29, 18
24	24	25, 18	3	27, 9	3, 32	4	30, 14
25	25	26, 19	1	28, 10	4, 33	5	31, 15
26	26	27, 20	2	29, 11	5, 34	6	32, 16

# Глава 1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Молекулярно-кинетическая теория изучает законы самопроизвольного движения молекул. Некоторые свойства растворов обусловлены этим движением, т. е. определяются не составом, а числом кинетических единиц- молекул в единице объема или массы. Коллоидно-дисперсные и микрогетерогенные системы обычно характеризуются дисперсностью, в качестве меры которой принята удельная поверхность. Удельная поверхность дисперсной фазы, содержащей одинаковые частицы, вычисляется по формуле:

$$S_{уд} = \frac{S_q}{V_q} \quad (1)$$

где  $S_q$  – поверхность частицы,  $V_q$  – ее объем.

К молекулярно- кинетическим свойствам дисперсных систем относятся: броуновское движение, осмос, диффузия.

Диффузией называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в системе, приводящий к установлению одинакового химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема системы. Для описания диффузии используется первый закон Фика:

$$i = -DgradC \quad (2)$$

где  $i = \frac{dm}{S \cdot dt}$  – поток вещества, определяемый как количество вещества  $dm$ , проходящего за время  $dt$  через поверхность  $S$ ,  $D$  – коэффициент диффузии,  $grad C$  – градиент концентраций.

Осмос - это самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой. В дальнейшем этот поток уравнивается возникающим встречным градиентом давления. Этот процесс обусловлен, в термодинамической трактовке, ростом энтропии системы, а в кинетической - избыточным числом ударов молекул растворителя о мембрану со стороны более разбавленного раствора. Принципиально осмос в дисперсных системах и растворах высокомолекулярных соединений не отличается от осмоса растворов низкомолекулярных соединений. Осмотическое давление зольей рассчитывают по уравнению:

$$\pi = \nu kT \quad (3)$$

где  $k$  -постоянная Больцмана,  $\nu$  - частичная концентрация –число частиц в единице объема золья:

$$\nu = \frac{m_{общ}}{m_{част}V}$$

Осмотическое давления зольей - очень малая величина. Это объясняется чрезвычайно малыми значениями частичной концентрации или, иными словами, чрезвычайно большими значениями частичной массы коллоидных частиц  $M_d = m \cdot N_a$  по сравнению с молекулярной. Для двух систем при одной температуре:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad (4)$$

Осмотическое давление не постоянная величина. Это объясняется явлением агрегации, характерным для дисперсных систем:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} . \quad (5)$$

Совместное рассмотрение явления осмоса и диффузии приводит к выводу уравнения Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{B} , \quad (6)$$

где  $k$  - константа Больцмана,  $B$  – коэффициент вязкого сопротивления среды.

Для сферических частиц:

$$B = 6\pi\eta r \quad (7)$$

где  $\eta$  - вязкость среды,  $r$  – радиус частицы. Поэтому для сферических частиц коэффициент диффузии может быть вычислен по формуле:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \cdot \frac{m^2}{c} \quad (8)$$

Источником броуновского движения являются не внешние причины, а внутренние, присущие системе. Иными словами, движение обусловлено столкновениями молекул среды (жидкости или газа) со взвешенными в ней частицами. Броуновское движение частиц описывается уравнением Эйнштейна – Смолуховского:

$$x^2 = 2Dt \quad (9)$$

где  $x^2$  - средний квадрат смещения частицы вдоль любой оси за время  $t$ . Для расчета  $x^2$  проводятся измерения через равные промежутки времени смещения частицы по произвольно выбранному направлению  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots$ . Затем находятся квадраты этих смещений  $x_1^2, x_2^2, \dots, x_i^2, \dots$  и среднее значение квадрата:

$$x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} \quad (10)$$

Кроме поступательного, существует вращательное броуновское движение. В этом случае находится средний квадрат случайного поворота частицы вокруг оси  $\varphi^2$ , который также зависит от выбранных промежутков времени:

$$\varphi^2 = 2\Theta t \quad (11)$$

Где  $\Theta$  - коэффициент вращательной диффузии.

Для сферических частиц коэффициент вращательной диффузии определяют по формуле:

$$\Theta = \frac{kT}{8\pi\eta r^3} . \quad (12)$$

## Примеры решения задач:

1. Суспензия кварца содержит сферические частицы, причем 30% массы приходится на частицы, имеющие радиус  $1 \cdot 10^{-5}$  м, а масса остальных – на частицы радиуса  $5 \cdot 10^{-5}$  м. Какова удельная поверхность кварца?

*Решение.* Обозначим:  $r_1$  – радиус более крупных частиц,  $r_2$  – радиус более мелких частиц,  $S_1$  – суммарная поверхность крупных частиц,  $S_2$  – суммарная поверхность мелких частиц,  $V_1$  – объем крупных частиц,  $V_2$  – объем мелких частиц. Примем  $V_1 = 0,7 \text{ м}^3$ , а  $V_2 = 0,3 \text{ м}^3$ , т. е.  $V_1 + V_2 = 1 \text{ м}^3$ .

Находим числа частиц в объемах  $V_1$  и  $V_2$ :

$$n_1 = \frac{V_1}{\frac{4}{3}\pi r_1^3}; \quad n_2 = \frac{V_2}{\frac{4}{3}\pi r_2^3}$$

и их суммарные поверхности:

$$S_1 = n_1 \cdot 4\pi r_1^2; \quad S_2 = n_2 \cdot 4\pi r_2^2$$

$$S_1 = \frac{V_1}{\frac{4}{3}\pi r_1^3} \cdot 4\pi r_1^2 = V_1 \cdot \frac{3}{r_1}; \quad S_2 = V_2 \cdot \frac{3}{r_2}$$

Удельную поверхность находим как сумму  $S_1 + S_2$ , так как  $V_1 + V_2 = 1 \text{ м}^3$ .

$$S_{\text{уд}} = V_1 \cdot \frac{3}{r_1} + V_2 \cdot \frac{3}{r_2} = 0,7 \cdot \frac{3}{5 \cdot 10^{-5}} + 0,3 \cdot \frac{3}{1 \cdot 10^{-5}};$$
$$S_{\text{уд}} = 5 \cdot 10^4 \left( \frac{1}{\text{м}} \right)$$

2. Определите коэффициент диффузии красителя конго красный в водном растворе, если при градиенте концентрации  $0,5 \text{ кг/м}^3$  за 2 ч через  $25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  проходит  $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ г}$  вещества.

*Решение.* Коэффициент диффузии находим из первого закона Фика:

$$D = \frac{m}{S \cdot t \cdot [\text{grad} C]},$$

где  $\Delta m$  – масса вещества,  $S$  – площадь,  $t$  – время,  $\text{grad} C$  – градиент концентрации:

$$D = \frac{4,9 \cdot 10^{-7}}{25 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 3600 \cdot 0,5} = 5,4 \cdot 10^{-8} (\text{м}^2/\text{с})$$

3. Определите радиус частиц золя иодида серебра, используя следующие данные: коэффициент диффузии равен  $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ , вязкость среды –  $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , температура –  $298 \text{ К}$ .

*Решение:* Определяем радиус по формуле (9):

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D}; \quad r = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6\pi \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-10}} = 1,8 \cdot 10^{-9} (\text{м})$$

4. Рассчитайте среднее квадратичное смещение аэрозольной частицы за 15 с по следующим данным: радиус частицы –  $10^{-8}$  м, вязкость среды –  $1,9 \cdot 10^{-7}$  Па·с, температура – 298 К.

Решение: Используя формулу (10) для среднеквадратичного сдвига, получим:

$$x^2 = \frac{kT}{3\pi\eta r} \cdot t; \quad x^2 = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3 \cdot \pi \cdot 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-8}} \cdot 15 = 3,45 \cdot 10^{-6} (\text{м})$$

## Задачи для самостоятельного решения

1. Определите удельную поверхность следующих частиц: а) куб с длиной ребра 1 мкм, б) шар с диаметром 1 мкм, в) цилиндр с высотой и диаметром основания по 1 мкм.

2. Определите дисперсность фазы, состоящей из сферических частиц и характеризующейся следующими данными:

Радиус частиц, мкм	1	2	3	4
Относительная масса частиц данного радиуса %	10	25	35	30

3. Рассчитайте коэффициент диффузии коллоидного золота при 20°C в воде, если радиус его частиц равен  $10^{-9}$  м, вязкость равна 0,001 Па·с.

4. Определите коэффициент сопротивления при движении частицы кварца в воде, если коэффициент диффузии равен  $2,1 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, температура равна 25°C.

5. Определите коэффициент диффузии частицы золота, если при изучении броуновского движения этой частицы вдоль оси через каждые 2 с определялись смещения, которые оказались равными (в мкм): 1, 2, 2, 3, 1, 1, 2, 2, 1, 2, 3, 2, 1, 2, 3.

6. Коэффициент диффузии сферической частицы равен  $2,1 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с, а радиус ее равен  $1,4 \cdot 10^{-8}$  м. Рассчитайте коэффициент вращательной диффузии.?

7. Характеристикой устойчивости дисперсных систем против действия силы тяжести является гипсометрическая высота, равная расстоянию между двумя горизонтальными слоями, на которой концентрация частиц уменьшается в 2 раза. Вычислите гипсометрическую высоту золя золота (плотность золота равна 19300 кг/м<sup>3</sup>; радиус частиц равен  $4 \cdot 10^{-9}$  м) при 25°C.

8. Вычислить величину среднего сдвига коллоидных частиц золя гидроксида железа при 293 К за 4 сек., если радиус частиц  $r = 10^{-8}$  м, вязкость воды  $\eta = 10^{-3}$  Па·с.

9. Найти отношение величин среднего сдвига частиц с радиусами  $r = 2 \cdot 10^{-9}$  м и  $r = 2 \cdot 10^{-7}$  м.

10. Вычислить средний сдвиг частиц эмульсии с радиусом  $r = 6,5 \cdot 10^{-6}$  м за 1 с, вязкость среды  $\eta = 10^{-3}$  Па·с, температура  $T = 288$  К.

11. Вычислить коэффициент диффузии частиц золя сернистого мышьяка с радиусом частиц  $2 \cdot 10^{-8}$  м, вязкость среды  $\eta = 10^{-3}$  Па·с, температура  $T = 288$  К.

12. Найти коэффициент диффузии частиц высокодисперсной фракции суспензии глины в воде при радиусе порядка  $10^{-7}$  м. Вязкость среды  $\eta=6,5 \cdot 10^{-4}$  Па·с, температура  $T = 313$  К.

13. Вычислить коэффициент диффузии частиц дыма окиси цинка при радиусе  $r=2 \cdot 10^{-6}$  м и вязкости воздуха  $\eta=1,7 \cdot 10^{-5}$  Па·с, температура  $T=283$  К.

14. Вычислить коэффициент диффузии частиц высокодисперсного аэрозоля с радиусом частиц  $r=2 \cdot 10^{-8}$  м при  $T = 293$  К. Вязкость воздуха  $\eta=1,8 \cdot 10^{-5}$  Па·с.

15. С какой скоростью будут оседать капли водяного тумана с радиусами частиц  $r_1=10^{-4}$  м,  $r_2=10^{-6}$  м. Вязкость воздуха  $\eta=1,8 \cdot 10^{-5}$  Па·с. Величиной плотности воздуха пренебречь.

16. Вычислить скорость оседания аэрозоля хлористого аммония (плотность  $\rho=1,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) с частицами  $r = 5 \cdot 10^{-7}$  м. Вязкость воздуха  $\eta = 1,76 \cdot 10^{-5}$  Па·с. Величиной плотности воздуха пренебречь.

17. Найти скорость оседания частиц суспензии каолина в воде при 288 К. Радиус частиц  $2 \cdot 10^{-6}$  м, плотность каолина  $\rho = 2,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость воды  $\eta = 1,14 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

18. Найти величину коэффициента диффузии мицелл мыла в воде при 313 К и среднем радиусе мицелл  $r = 125 \cdot 10^{-10}$  м. Вязкость воды  $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4}$  Па·с, постоянная Больцмана  $k = 1,33 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

19. Вычислить величину осмотического давления дыма мартеновских печей концентрации  $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Средний радиус частиц аэрозоля  $r = 2 \cdot 10^{-8}$  м, плотность  $d = 2,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $T = 293^\circ$ .

20. Определить осмотическое давление гидрозоля золота концентрации  $c = 2$  кг/м<sup>3</sup> с диаметром частиц  $d = 6 \cdot 10^{-9}$  м и плотностью  $\rho = 19,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $T = 293$  К.

21. Сравнить осмотическое давление золя с частицами радиуса порядка  $10^{-8}$  м с осмотическим давлением молекулярного раствора (радиус молекул имеет порядок  $10^{-10}$  м). Плотность золя равна плотности раствора.

22. Рассчитать величину осмотического давления золя сернистого мышьяка  $As_2S_3$  концентрации  $c = 7$  кг/м<sup>3</sup>. Средний радиус частиц  $r = 10 \cdot 10^{-9}$  м, плотность золя  $\rho = 2,8 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $T = 293$  К.

23. Рассчитать и сравнить осмотическое давление двух гидрозолей сернистого мышьяка  $As_2S_3$  одинаковой концентрации и различной дисперсности:  $r_1 = 20 \cdot 10^{-9}$  м,  $r_2 = 55 \cdot 10^{-9}$  м.

24. Показать изменение величины коэффициента диффузии частиц красителя прямого голубого в воде при добавлении к нему диспергатора, используя следующие экспериментальные данные: радиус частиц красителя без добавки диспергатора  $r_1 =$

$16 \cdot 10^{-10}$  м, с добавкой диспергатора  $r_2 = 9,6 \cdot 10^{-10}$  м. Вязкость воды при  $T = 298$  К,  $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$  Па·с, постоянная Больцмана  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

25. Построить кривую изменения величины коэффициента диффузии красителя прямого голубого в воде с увеличением температуры, используя следующие экспериментальные данные:

Т, К	Средний радиус частиц, $10^{-10}$ , м	Вязкость воды ( $\eta$ ) $\cdot 10^4$ , Па·с
298	15,9	8,94
308	11,95	7,21
333	9,75	4,70
353	8,51	3,60

## Глава 2. Седиментация в дисперсных системах

### 1. Седиментационно-диффузионное равновесие

Частицы дисперсной фазы в гравитационном поле оседают, если их плотность больше плотности дисперсионной среды, или всплывают, если их плотность меньше плотности дисперсионной среды. Следствием процесса седиментации является возникновение градиента концентраций частиц по высоте сосуда, приводящего к диффузии, направленного в сторону меньшей концентрации.

Сравнение седиментационного ( $i_{сед}$ ) и диффузионного ( $i_{диф}$ ) потоков позволяет установить, какой из процессов преобладает в данной дисперсной системе.

Для нахождения закона распределения частиц по высоте исходят из равенства потоков диффузии и седиментации ( $i_{сед} = i_{диф}$ ), т.е. из условия седиментационно – диффузионного равновесия. Поток седиментации рассчитывают по уравнению

$$i_{сед} = u_{сед} n \quad (1)$$

где  $u_{сед}$  - линейная скорость седиментации;  $n$  - число частиц в единице объема (частичная концентрация).

Условием равномерного движения частицы является равенство силы тяжести и силы трения; последняя для сферической частицы радиуса  $r$  определяется по уравнению Стокса;

$$F = 6\pi\eta r u_{сед} \quad (2)$$

Скорость седиментации с учетом поправки на потерю в массе по закону Архимеда выразится уравнением

$$u_{сед} = \frac{mg}{6\pi\eta r} \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \quad (3)$$

где  $m$ —масса частицы;  $g$  - ускорение свободного падения;  $\rho$  и  $\rho_0$  - плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Диффузионный поток рассчитывают по уравнению Фика:

$$i_{диф} = -D \frac{dn}{dH} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{dn}{dH} \quad (4)$$

Здесь  $\frac{dn}{dH}$  - градиент концентрации по высоте  $H$ .

Приравняв правые части уравнений (4) и (5), получают выражение седиментационно - диффузионного равновесия, называемое уравнением Лапласа—Перрена:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgH}{kT} \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \quad (5)$$

где  $n$  и  $n_0$  - число частиц на исходном уровне и на высоте  $H$  соответственно.

Уравнение (5) является частным случаем универсального закона распределения Больцмана:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}} \quad (6)$$

где  $U$ — потенциальная энергия; для гравитационного поля с учетом поправки по закону Архимеда:

$$U = mgH \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \quad (7)$$

Уравнение (5) было получено раньше независимо от закона Больцмана.

Определение размеров частиц может быть проведено двумя методами: по измерению скорости седиментации и на основании исследования распределения частиц по высоте. Первый метод широко используется для грубодисперсных систем с размерами частиц более  $10^{-6}$  м. На этом методе основан седиментационный анализ грубодисперсных систем.

Второй метод определения размеров частиц - по седиментационно-диффузионному равновесию - непригоден для грубодисперсных систем (там практически отсутствует поступательное броуновское движение). Для коллоидных систем (размеры частиц  $10^{-7}$  –  $10^{-9}$  м) этот метод в гравитационном поле практически не используется, так как здесь существенно преобладает тепловое движение частиц над седиментацией.

Расчет показывает, что частицы размером  $10^{-7}$ — $10^{-9}$  м удерживаются тепловым движением во взвешенном состоянии. Их концентрация во всем объеме остается практически постоянной - такие системы седиментационно устойчивы.

Метод определения размеров частиц по седиментационно-диффузионному равновесию успешно используется с применением центробежного поля, при этом регулирование скорости вращения центрифуги позволяет применять этот метод в достаточно большом интервале размеров. Используя ультрацентрифугу, можно определять также молекулярную массу полимеров.

## **2. Седиментация в гравитационном поле и основы седиментационного анализа**

Так как частицы дисперсной фазы в грубодисперсионных системах сравнительно велики и не совершают поступательного броуновского движения (оно возможно лишь для частиц размером меньше микрона), они сравнительно быстро оседают. Чем крупнее частицы дисперсной фазы, тем быстрее они оседают. Поэтому можно произвести разделение частиц полидисперсной суспензии на фракции по размерам - фракционирование суспензии, а также провести седиментационный анализ полидисперсной системы, т. е. установить ее фракционный состав.

Для определения размера частиц суспензии преобразуют уравнение (3) на основании следующих соображений:

при равномерном движении частицы скорость седиментации  $u_{сед} = H/t$  ( $H$ —высота оседания,  $t$ —время оседания);

масса сферической частицы радиуса  $r$

$$m = \nu \rho = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho, \quad (8)$$

где  $\nu$ —объем сферической частицы.

Подставив приведенные выше выражения для  $u_{сед}$  и  $t$  в уравнение (3), получим

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

откуда

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)} \frac{H}{t}}. \quad (10)$$

В уравнении (10) выражение

$$\sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}} = K \quad (11)$$

есть величина постоянная для данной системы и условий опыта (константа седиментации). Следовательно,

$$r = K \sqrt{H/t} \quad (12)$$

Уравнения (2) и (12) справедливы лишь для твердых сферических частиц, движущихся равномерно с небольшой скоростью в среде, которую можно считать безграничной по отношению к падающей частице. Расстояние между падающими частицами должно быть велико, чтобы не было взаимодействия между ними и падение одних частиц не отражалось на скорости других; поэтому анализ ведут обычно в суспензиях с концентрацией не выше 1% (мас.). Суспензия должна быть агрегативно устойчивой, т. е. частицы не должны коагулировать за время седиментации.

Реальные суспензии очень часто содержат частицы, сильно отличающиеся по форме от шарообразных. При исследовании таких суспензий с помощью седиментационного анализа радиус частиц, подсчитанный по уравнению (12), представляет собой радиус воображаемых шарообразных частиц из того же материала, оседающих с той же скоростью, что и частицы изучаемой суспензии. Вычисленный таким образом радиус называется эквивалентным.

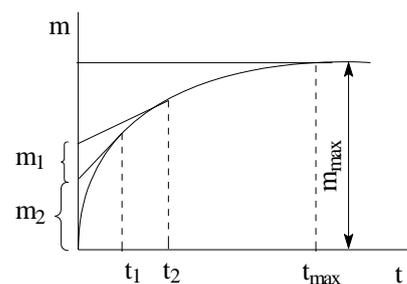


Рис.1. Седиментационная кривая

Существует несколько принципов седиментационного анализа. К первой группе относятся методы, в которых анализ проводится с разделением дисперсной фазы на отдельные фракции; это может происходить в спокойной жидкости, а также в текущей струе жидкости. Во вторую группу входят методы, в которых не производится непосредственное разделение дисперсной системы на фракции: к ним относится гравиметрический (весовой) метод анализа. В последнем случае по результатам непрерывного определения массы седиментационного остатка строят седиментационную кривую - зависимость массы седиментационного осадка  $m$  от времени оседания  $t$  (рис. .1). В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют плавный ход. Затем

экспериментальную седиментационную кривую обрабатывают либо графическим способом (путем построения касательных в точках кривой, соответствующих разным значениям  $t$ ) и получают данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения, либо пользуются аналитическим методом расчета кривых распределения. Седиментационный анализ проводят на весах Фигуровского или с помощью торзионных весов. В литературе имеется сравнительный анализ некоторых конструкций седиментометров, выпускаемых серийно зарубежными фирмами. Их действие основано либо на измерении массы седиментационного осадка, либо на определении концентрации суспензии по поглощению излучения в оптическом или рентгеновском диапазоне длин волн, а также потоков частиц (оптические седиментометры).

### 3. Построение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц

Для построения интегральной (суммарной) кривой распределения частиц по радиусам рассчитывают содержание отдельных фракций (в %):

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\max}} 100, \quad (13)$$

где  $m_i$  — масса частиц данной фракции. Очевидно,  $Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 100\%$

При построении интегральной кривой (рис.2.1) на оси абсцисс откладывают значения эквивалентных радиусов, начиная с радиусов самых мелких частиц, а на оси ординат - нарастающее суммарное содержание (в %) всех частиц от наименьшего до данного радиуса включительно, относя его к наибольшему в данной фракции радиусу. Например, содержание частиц самой мелкой фракции (меньше радиуса  $r_n$ ) составляет  $Q_n$ ; для частиц следующей, более крупной фракции (радиусы частиц от  $r_n$  до  $r_{n-1}$ ) суммарное содержание равно  $Q_n + Q_{n-1}$  и т. д.

Таким образом, последняя суммарная величина  $Q$ , соответствующая фракции от  $r_1$  до  $r_{\max}$  и отнесенная к  $r_{\max}$  составит 100% (рис.2).

Эквивалентный радиус, соответствующий наиболее часто встречающемуся размеру частиц в данной системе, находят из дифференциальной кривой распределения, для построения которой обрабатывают интегральную кривую следующим образом (рис. 2.2): через равные интервалы радиусов  $\Delta r$ , которые выбираются произвольно, строят ординаты до пересечения с интегральной кривой, сносят эти точки на ось ординат и находят значение  $\Delta Q$  - разности между двумя соседними ординатами. Число отрезков  $\Delta r$  на которые разбивают абсциссу, должно быть не менее 8 - 10.

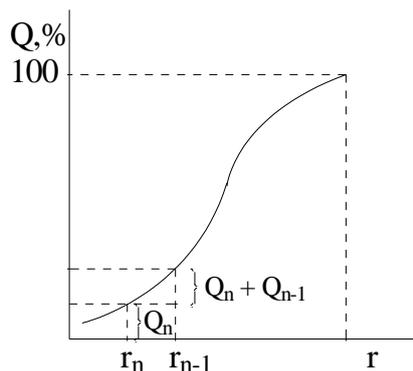


Рис. 2.1. Интегральная кривая распределения

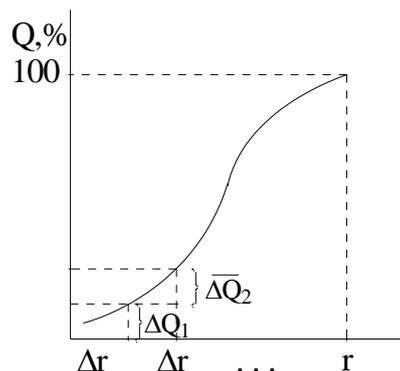


Рис. 2.2. Обработка интегральной кривой для построения дифференциальной кривой распределения

Затем, откладывая на оси абсцисс значения эквивалентных радиусов  $r$ , а на оси ординат —  $\Delta Q/\Delta r$ , строят прямоугольники, беря за основания равные интервалы радиусов  $\Delta r$ , а за высоту  $\Delta Q/\Delta r$  (рис. 3).

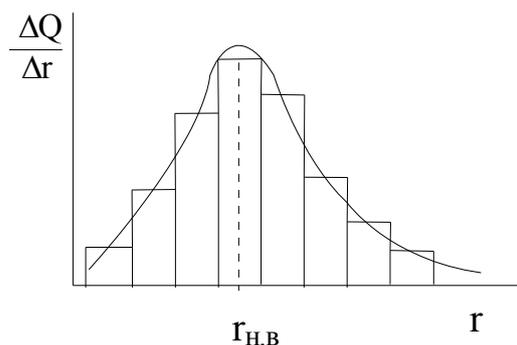


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения

В полученной гистограмме площадь каждого прямоугольника представляет собой содержание фракции осадка в пределах выбранного интервала радиусов  $\Delta r$ . Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, получают дифференциальную кривую распределения, по которой можно определить  $r_{н.в}$  — наиболее вероятный радиус частиц в данной дисперсной системе.

По форме дифференциальная кривая чаще всего представляет собой статистическую кривую распределения с одним максимумом, но она может иметь и другую форму, это зависит от характера дисперсности системы.

Возможные ошибки при использовании графического метода расчета кривых распределения связаны с неточностью и некоторой субъективностью проведения касательных к кривой, особенно в области, близкой к насыщению (где кривая переходит в горизонтальную прямую). Кроме того, необходимость построения всей седиментационной кривой требует иногда значительного времени для проведения эксперимента, причем не всегда удается довести оседание самых мелких частиц до конца. Однако графический метод широко используется в практике, так как он прост и нагляден. Возможные ошибки графического дифференцирования могут быть уменьшены применением приборов,

осуществляющих автоматическое измерение и запись производных по седиментационной кривой.

## Примеры решения задач

1. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при  $293\text{ K}$  на высоте  $H = 8,56\text{ см}$  концентрация частиц изменяется в  $e$  раз. Плотность золота  $\rho = 19,3\text{ г/см}^3$ , плотность воды  $\rho_0 = 1,0\text{ г/см}^3$ .

*Решение.* Распределение частиц по высоте при установлении диффузионно-седиментационного равновесия описывается гипсометрическим уравнением (5). Согласно условию задачи,  $n = n_0/e$  и

$\ln n/n_0 = -1$ . С учетом этого выражение для радиуса частиц принимает вид

$$r = \sqrt[3]{\frac{3kT}{4\pi gh(\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}} = 3,98 \cdot 10^{-9}\text{ м} = 3,68\text{ нм}$$

2. Частицы бентонита дисперсностью  $D = 0,8\text{ мкм}^{-1}$  оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания  $t_1$  на расстояние  $h = 0,1\text{ м}$ , если плотность бентонита  $\rho = 2,1\text{ г/см}^3$ , плотность среды  $\rho_0 = 1,1\text{ г/см}^3$ , вязкость среды  $\eta = 2 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$ . Во сколько раз быстрее оседают частицы на то же расстояние в центробежном поле, если начальное расстояние от оси вращения  $h_0 = 0,15\text{ м}$ , а скорость вращения центрифуги  $n = 600\text{ об/с}$ .

*Решение.* Из уравнения Стокса (9) выражаем

$$t_1 = \frac{9\eta h 4D^2}{2(\rho - \rho_0)g}, \text{ где } D = \frac{1}{2r}$$

$$t_1 = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5\text{ с}$$

Для частиц, оседающих в центробежном поле, справедливо соотношение

$$\ln \frac{h_2}{h_1} = \frac{2 r^2 \omega^2 (\rho - \rho_0) t}{9 \eta}$$

где  $h_2 = h_1 + h$ ,  $\omega = 2\pi n$  - угловая скорость вращения центрифуги.

Время оседания в центробежном поле составит:

$$t_2 = \frac{9\eta \ln(h_1 + h)/h_1 \cdot 4D^2}{2(\rho - \rho_0)4\pi^2 n^2} = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(0,15 + 0,10)/0,15 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot (3,14)^2 \cdot 600^2} = 0,83\text{ с.}$$

Искомое соотношение равно

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{2,35 \cdot 10^5}{0,83} = 2,83 \cdot 10^5$$

3. Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызвать оседание частиц радиусом  $r = 5 \cdot 10^{-8}\text{ м}$  и плотностью  $\rho = 3 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$  в среде с плотностью  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$  и вязкостью  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$  при  $T = 300\text{ K}$ ?

*Решение.* Для того чтобы происходило оседание частиц, необходимо преобладание скорости оседания над скоростью теплового движения примерно на порядок. Для оценки скорости теплового движения частиц рассчитывают средний сдвиг  $\bar{X}$  за  $1\text{ с}$ . По уравнению (2)

$$X = \sqrt{\frac{RTt}{N_A 3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{kTt}{3\pi\eta r}}$$

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-8}}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$$

Задаются скоростью оседания  $u_c = 3 \cdot 10^{-5}$  м/с и находится центробежное ускорение

$$\omega^2 h = \frac{u_c 9\eta}{(\rho - \rho_0) 2r^2};$$

$$\omega^2 h = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 25 \cdot 10^{-16}} = 27 \cdot 10^3 \text{ м/с}^2$$

или

$$\omega^2 h = \frac{27 \cdot 10^3}{9,81} \cong 3 \cdot 10^3 \text{ g}$$

4. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц песка в воде. В результате графической обработки седиментационной кривой получены данные, помещенные в таблице 1; плотность песка  $\rho = 2,1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность воды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; высота оседания  $H = 0,1$  м; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с

Таблица 1. Данные седиментационного анализа суспензии песка в воде

Время оседания для точки, к которой проведена касательная, $t$ , мин	Содержание фракции $Q$ , %	Нарастающее суммарное содержание частиц, %	Эквивалентный радиус $r \cdot 10^6$ , м
2	12,9	100	19,0
6	42,3	87,1	11,0
10	17,8	44,8	8,0
16	27,0	27,0	6,6
20	13,7	13,7	6,0
25	7,7	7,7	5,4
30	2,0	2,0	4,9

Решение: По уравнению (12) рассчитывают по экспериментальным данным радиус частиц. Для построения интегральной кривой подсчитывают нарастающее суммарное содержание частиц, начиная с самых мелких. По полученным данным (см. табл. 1. строят интегральную кривую распределения частиц. Обработывая интегральную кривую, получают данные для построения дифференциальной кривой, помещенные в таблице.2.

Таблица 2. Данные для построения дифференциальной кривой распределения частиц песка в воде

$r \cdot 10^6, \text{ м}$	$\Delta r \cdot 10^6, \text{ м}$	$\Delta Q, \%$	$\Delta Q, / \Delta r$
4	-	-	-
6	2	14	7
8	2	34	17
10	2	30	15
12	2	14	7
14	2	4	2
16	2	2	1
18	2	1	0,5
20	2	0,5	0,25

Интегральная и дифференциальная кривые распределения изображены на рис . 4.

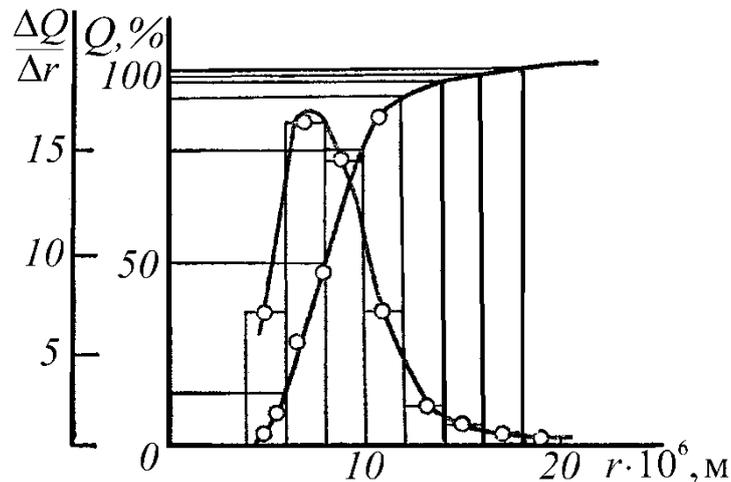


Рис 4. Интегральная и дифференциальная кривые.

### Задачи для самостоятельного решения

1. 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: а)  $10^9 \text{ м}^{-1}$ ; б)  $0,5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$ ; в)  $10^8 \text{ м}^{-1}$ . Плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $4 \text{ г/см}^3$ , плотность дисперсионной среды  $1 \text{ г/см}^3$ , температура  $293 \text{ К}$ .

2. Ниже приведены результаты изучения равновесного распределения частиц гидрозоля селена по высоте под действием силы тяжести (при  $293 \text{ К}$ ):

$h, \text{ мкм}$	50	8850	1050	1250
Число частиц в единице объема	595	2271	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  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

3. 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  $298 \text{ К}$ .

4. В опытах Вестгрена было получено следующее установившееся под действием силы тяжести распределение частиц гидрозоля золота по высоте:

$h$ , мкм	0	50	100	200	300	400	500
Число частиц в единице объема	1431	1053	779	408	254	148	93

Определите средний размер частиц гидрозоля, если плотность дисперсной фазы равна  $19,6 \text{ г/см}^3$ , температура  $292 \text{ К}$ .

5. Осмотическое давление гидрозоля золота (форма частиц сферическая) с концентрацией  $2 \text{ г/л}$  при  $293 \text{ К}$  равно  $3,74 \text{ Па}$ . Рассчитайте коэффициент диффузии частиц гидрозоля при тех же условиях, если плотность золота  $19,3 \text{ г/см}^3$ , а вязкость дисперсионной среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

6. Рассчитайте отношение осмотических давлений двух гидрозолей (форма частиц сферическая) при условии: одинаковая массовая концентрация, но различная дисперсность частиц -  $D_1 = 40 \text{ мкм}^{-1}$  и  $D_2 = 20 \text{ мкм}^{-1}$ ; 2) одинаковая дисперсность, но различная массовая концентрация -  $c_1 = 7 \text{ г/л}$  и  $c_2 = 3,5 \text{ г/л}$ .

7. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания на расстояние  $1 \text{ см}$  составляет: а)  $30 \text{ с}$ ; б)  $60 \text{ мин}$ ; в)  $100 \text{ ч}$ . Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды составляет соответственно  $2,7$  и  $1,1 \text{ г/см}^3$ , вязкость дисперсионной среды  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

8. Рассчитайте время, за которое сферические частицы стекла в воде оседают на расстояние  $1 \text{ см}$ , если дисперсность частиц составляет: а)  $0,1 \text{ мкм}^{-1}$ ; б)  $1 \text{ мкм}^{-1}$ ; в)  $10 \text{ мкм}^{-1}$ . Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно  $2,4$  и  $1,0 \text{ г/см}^3$ . Вязкость дисперсионной среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

9. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если частицы его оседают в водной среде на высоту  $0,226 \text{ м}$  за  $1350 \text{ с}$  (предполагая, что частицы имеют сферическую форму). Плотность сульфата бария и воды соответственно  $4,5$  и  $1 \text{ г/см}^3$ , вязкость воды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

10. Рассчитайте, за какое время сферические частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , распределенные в среде с вязкостью  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , оседают на высоту  $1 \text{ см}$ , если удельная поверхность частиц составляет: а)  $10^4 \text{ м}^{-1}$ ; б)  $10^5 \text{ м}^{-1}$ ; в)  $10^6 \text{ м}^{-1}$ . Плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды равны соответственно  $4$  и  $1 \text{ г/см}^3$ .

11. Граница между гидрозодем золота и дисперсионной средой в центробежном поле ультрацентрифуги через  $1 \text{ ч}$  после начала опыта находилась на расстоянии  $3,70 \text{ см}$  от оси вращения, а через  $1,5 \text{ ч}$  - на расстоянии  $3,78 \text{ см}$ . Определите размер и удельную поверхность (в расчете на единицу массы) сферических частиц гидрозоля, если скорость

вращения ротора центрифуги 8700 об/мин, плотность золота  $19,3 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $1 \text{ г/см}^3$ , вязкость воды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

12. Коэффициент диффузии сферической частицы равен  $2,1^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , а радиус ее равен  $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ . Рассчитайте коэффициент вращательной диффузии.

13. Пробирка высотой  $0,1 \text{ м}$  заполнена высокодисперсной суспензией кварца (плотность  $2650 \text{ кг/м}^3$ ) в воде (плотность  $1000 \text{ кг/м}^3$ , вязкость  $0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ). Время полного оседания частиц равно  $2 \text{ ч}$ . Каков минимальный размер частиц, если они имеют сферическую форму?

14. Высота слоя суспензии в пробирке равна  $0,12 \text{ м}$ . Во сколько раз быстрее произойдет осаждение этой суспензии в центрифуге по сравнению с оседанием под действием силы тяжести, если при вращении ротора пробирка устанавливается почти горизонтально, расстояние от поверхности суспензии до оси вращения составляет  $0,12 \text{ м}$ , а угловая скорость центрифуги равна  $31,4 \text{ с}^{-1}$  ( $300 \text{ об/мин}$ )?

15. При изучении молекулярных масс биологических объектов методом центрифугирования обычно коэффициент седиментации ( $s$ ) приводят к константе седиментации ( $S_{20,w}$ ), соответствующей величине  $s$  в воде при  $20^\circ\text{C}$  с соответствующими

поправками на плотность, т. е. 
$$s_{20,w} = \frac{s}{1 - \frac{d_0}{d_c}}$$

Пользуясь таблицей констант седиментации и молекулярных масс белков, рассчитайте коэффициенты диффузии белков.

Белок	$s_{20,w} \cdot 10^{-13}, \text{ с}$	$M \cdot 10^{-3}$
Лизоцим	1,9	15
Сывороточный альбумин	4,2	68
Фибриноген	8,3	330
Каталаза	9,6	250
$\gamma$ – глобулин человека	7,3	176

16. Характеристикой устойчивости дисперсных систем против действия силы тяжести является гипсометрическая высота, равная расстоянию между двумя горизонтальными слоями, на которой концентрация частиц уменьшается в 2 раза. Вычислите гипсометрическую высоту золя золота (плотность золота равна  $19300 \text{ кг/м}^3$ ; радиус частиц равен  $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  при  $25^\circ\text{C}$ ).

17. Определите, на каком расстоянии от оси вращения концентрация частиц золя алюминия (плотность  $2700 \text{ кг/м}^3$ ) в толуоле (плотность  $867 \text{ кг/м}^3$ ) увеличивается в два раза. Угловая скорость ротора центрифуги равна  $628 \text{ с}^{-1}$  (соответствует  $6000 \text{ об/мин}$ ), радиус частиц равен  $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ .

18. Рассчитать и сравнить скорости оседания частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в воде в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц  $r = 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ ; плотность дисперсной фазы  $\rho = 3,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1,10^3 \text{ кг/м}^3$ ; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ; центробежное ускорение  $\omega^2 h = 300g$ .

19. Рассчитать и сравнить скорости оседания частиц глины в воде в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц  $r = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ; высота

оседания  $H = 0,2$  м; плотность дисперсной фазы  $\rho = 2,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; частота вращения центрифуги  $n = 1000$  об/мин.

20. Пользуясь данными задачи 19., рассчитать скорость и время оседания частиц с высоты  $H = 0,2$  м в центробежных полях центрифуг с частотой вращения  $n$ , равной 600 об/мин и 6000 об/мин.

21. Рассчитать скорость и время оседания частиц пигмента кубового желтого в воде в центробежном поле при частоте вращения центрифуги  $n = 1800$  об/мин. Плотность пигмента  $\rho = 1,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность воды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; расстояние от оси ротора до осадка;  $h = 0,05$  м, вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

22. Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызвать оседание коллоидных частиц AgCl в водной среде при следующих условиях: плотность дисперсной фазы  $\rho = 5,6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; температура  $T = 300$  К,  $r = 2 \cdot 10^{-7}$  м.

23. Рассчитать размер частиц AgCl в ацетоне, если время их оседания в центрифуге составило 8 мин при следующих условиях: исходный уровень  $h_1 = 0,05$  м; конечный уровень  $h_2 = 0,10$  м; плотность дисперсной фазы  $\rho = 5,6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 0,33 \cdot 10^{-3}$  Па·с; частота вращения центрифуги  $n = 1800$  об/мин.

24. Рассчитать время оседания частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> радиусом  $r = 1 \cdot 10^{-7}$  м в центробежном поле при следующих условиях: плотность дисперсной фазы  $\rho = 3,9 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; исходный уровень оседания  $h_1 = 0,05$  м; конечный уровень  $h_2 = 0,12$  м; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; частота вращения центрифуги  $n = 1800$  об/мин.

25. Рассчитать размер частиц пигмента кубового желтого в воде, если время их оседания в центробежном поле составило 180 с при следующих условиях: исходный уровень  $h_1 = 0,04$  м; конечный уровень  $h_2 = 0,09$  м; плотность дисперсной фазы  $\rho = 1,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; частота вращения центрифуги  $n = 1800$  об/мин.

26. Построить седиментационную кривую и рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц воронежской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации:

t, мин	0,5	1	2	4	6	8	12	16	20	24
m, кг	8	11	18	21	26	29	34	38	40	40

Высота оседания  $H = 0,09$  м; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; плотность глины  $\rho = 2,72 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

27. Построить седиментационную кривую и рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц глины в водном растворе уксусной кислоты, используя графический метод обработки кривой седиментации:

t, мин	0,5	1	2	3	5	7	9	12	15
m, мг	8	12	15	18	25	30	33	35	35

Высота оседания  $H = 0,093$  м; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; плотность глины  $\rho = 2,76 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1,1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

28. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц веселовской глины в воде, пользуясь графическим методом обработки кривой седиментации.

t, мин	0,25	0,5	1	2	4	8	12	16	24	28
m, мг	2	7	11	14	22	37	45	48	0	50

Высота оседания  $H = 0,1$  м; плотность воды  $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной фазы  $\rho = 2,73 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

29. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензии глуховской глины в воде по следующим экспериментальным данным:

t, мин	0,25	0,5	1	2	4	8	12	16	24	28
m, мг	2	7	11	14	22	37	45	8	0	50

Плотность частиц дисперсионной фазы  $\rho = 2,74 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; высота оседания  $H = 0,12$  м. Использовать метод построения касательных к кривой седиментации.

30. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензий оксида алюминия в метаноле по следующим экспериментальным данным:

t, мин	2	3	5	10	20	30	50	80	120	150
m, мг	19	31	46	57	65	69	74	78	80	80

Плотность дисперсионной фазы  $\rho = 3,9 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность дисперсионной среды  $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$  Па·с; высота оседания  $H = 0,08$  м. Использовать метод построения касательных к кривой седиментации.

31. Построить дифференциальную кривую распределения по радиусам суспензии каолина в анилине, используя следующие экспериментальные данные седиментационного анализа:

Время t, с	60	300	600	1200	1500	1800
Количество осевшей суспензии $Q$ , %	15	54	76	88	92	100

Плотность дисперсионной фазы  $\rho = 2,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, плотность среды  $\rho_0 = 1,02 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость среды  $\eta = 4,43 \cdot 10^{-3}$  Па·с, высота  $H = 1 \cdot 10^{-1}$  м.

32. Построить кривую распределения по радиусам суспензии двуокиси титана  $TiO_2$  в бутилацетате, используя следующие экспериментальные данные:

Время t, сек	60	180	300	600	900	1800
Количество осевшей суспензии $Q$ , %	16,0	60,0	75,0	87,0	92,0	100

Плотность  $TiO_2 = 3,82 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, плотность среды  $\rho_0 = 0,87 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость среды  $\eta = 0,79 \cdot 10^{-3}$  н·сек/м<sup>2</sup>, высота  $H = 11 \cdot 10^{-2}$  м

33. Построить кривую распределения суспензии окиси цинка ZnO в ацетоне, пользуясь следующими экспериментальными данными:

Время $t$ , с	60	180	300	600	900	1800	3600
Количество осевшей суспензии $Q$ , %	67	81	89	93	96	98	100

Плотность ZnO  $\rho = 5,66 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, плотность среды  $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость среды  $\eta = 0,33 \cdot 10^{-3}$  Па·с. Высота  $H = 10 \cdot 10^2$  м.

## Глава 3. Оптические свойства дисперсных систем

### Уравнение Релея

Интенсивность света, рассеянного во все стороны одной частицей

$$I = I_0 24\pi^3 \frac{v \cdot \nu^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 \quad (1)$$

где  $I_0$ —интенсивность падающего на частицу света,  $v$ —объем одной частицы или иного рассеивающего центра,  $n_2$  и  $n_1$ —показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно;  $\lambda$ —длина волны;  $\nu$ —частичная концентрация.

Эта формула, полученная Релеем, справедлива для не поглощающих свет (бесцветных) частиц при условии  $r \ll \lambda$ .

### Уравнение Геллера

Определение размеров частиц дисперсных систем, не подчиняющихся уравнению Рэлея

$$D_\lambda = K\lambda^{-\alpha} \quad (2)$$

где  $D_\lambda$  — оптическая плотность;  $\lambda$ —длина волны падающего света,  $\alpha$ —коэффициент, величина которого меняется от 1 до 4 в соответствии с диаметром частиц;  $K$  — постоянная.

Эта зависимость имеет большое практическое значение, так как позволяет по экспериментально определенным величинам  $D_\lambda$  при нескольких значениях  $\lambda$ , определить размеры частиц золя. Для этого достаточно построить прямую в координатах  $\lg D_\lambda - \lg \lambda$ ; тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту  $\alpha$ , {это легко показать, прологарифмировав основное уравнение:  $\lg D_\lambda = \lg K - \alpha \lg \lambda$ }. Далее по калибровочной кривой Геллера для латексов, построенной в координатах  $\alpha - Z$ , и находят средний диаметр частиц исследуемой системы.

Показатель  $\alpha$  можно определить также по методу Теорелла: пользуясь всего двумя светофильтрами, получают два значения  $D_\lambda$  для двух длин волн (желательно, чтобы различие в величинах  $\lambda$ , было возможно большим); затем, пользуясь соотношением:

$$\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}} = \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^\alpha \quad (3)$$

находят величину  $\alpha$ .

### Ультрамикроскопия

Наиболее характерным оптическим свойством дисперсных систем в диапазоне видимой части электромагнитного излучения (световой диапазон) является рассеяние света на коллоидных частицах. Обусловлено это сравнимостью размеров частиц  $r$  с длиной волны  $\lambda$  светового излучения.

При прохождении узкого пучка света через кюветы с раствором в темном помещении рассеяние наблюдается в виде светящегося следа луча (конуса Тиндаля). В разбавленном коллоидном растворе прозрачных веществ (стекла в воде и т. д.), освещенном белым светом, рассеяние проявляется как слабое голубоватое свечение

раствора (опалесценция). В поле зрения ультрамикроскопа на темном неосвещенном фоне рассеяние отдельных частиц заметно в виде светящихся точек.

В очень разбавленном растворе - можно под ультрамикроскопом сосчитать число светящихся частиц (точек) в слое известного объема и тем самым определить частичную концентрацию.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi \cdot v \cdot \rho}} \quad (\text{для сферических частиц}) \quad (4)$$

где  $W$  – объем частицы,  $c$  - концентрация,  $\rho$  – плотность вещества,  $v$ – частичная концентрация.

$$r = \sqrt[3]{\frac{c}{v \cdot \rho}} \quad (\text{для кубических частиц}) \quad (5)$$

## Нефелометрия

Интенсивность света, рассеянного некоторым объемом  $V$  коллоидного раствора, пропорциональна произведению ( $c \cdot V$ ), т. е. общему числу рассеивающих частиц. На этой закономерности основан метод определения концентрации, называемый *нефелометрией*. В соответствующем приборе—нефелометре имеются две кюветы переменного объема  $V_1$  и  $V_2$ . В одну из них помещают раствор с известной концентрацией  $c$  в другую—с неизвестной концентрацией  $c_x$ . Путем изменения величин  $V_1$  и (или)  $V_2$  достигается выполнение равенства.:

$$c_x = \frac{c \cdot V_1}{V_2} \quad (6)$$

## Уравнение Ламберта-Бера

Изменение интенсивности света, проходящего через любую среду, описывается законом Ламберта—Бера

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon \cdot c \cdot l) \quad (7)$$

где  $I$ —интенсивность прошедшего света,  $I_0$ —интенсивность входящего в среду свет,  $l$  — толщина поглощающего слоя,  $\varepsilon$  -индивидуальная константа, зависящая от природы: вещества, длины световой волны и не зависящая от концентрации раствора.;  $c$  — концентрация вещества.

Обычно  $\varepsilon > 0$ , т. е, происходит ослабление проходящего света, но имеются особые среды, у которых  $\varepsilon < 0$  т. е. происходит усиление света - это лазерные среды.

## Примеры решения задач:

1. Алгоритм определения размеров частиц дисперсных систем, не подчиняющихся уравнению Геллера.

1. Построить прямую в координатах  $IgD_\lambda - Igl$ ; тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту  $\alpha$ ;

2. По данным ниже приведенной таблицы строят график в координатах  $Z - \alpha$ , находят значение параметра  $Z$ , соответствующее ранее определенному  $\alpha$ .

Таблица 1. Показатель степени  $\alpha$  в уравнении Геллера в зависимости от параметра  $Z$

$\alpha$	$Z$	$\alpha$	$Z$
3.812	2.0	3.090	5.0
3.686	2.5	2.807	5.5
3.573	3.0	2.657	6.0
3.436	3.5	2.533	6.5
3.284	4.0	2.457	7.0
3.121	4.5	2.379	7.5

3. По уравнению:

$$Z = \frac{8 \cdot \pi \cdot r}{\lambda}$$

рассчитывают радиус частиц латекса. Следует учесть, что при расчете  $r$ , нужно подставить среднее значение длин волн  $\lambda_{cp}$  в том интервале, в котором определялся показатель степени  $\alpha$ . Величину  $\lambda_{cp}$  находят по соотношению:

$$\lambda_{cp} = \frac{\lambda_{вакмакс} + \lambda_{вакмн}}{2}$$

Найденное значение  $r$  соответствует среднему радиусу частиц латекса.

2. При исследовании гидрозоль золота методом поточной ультрамикроскопии в объеме  $V = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  подсчитано 70 частиц. Определить средний радиус частиц золя, приняв их форму за сферическую. Массовая концентрация золя  $c = 7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ , плотность  $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

*Решение.* Находим частичную концентрацию гидрозоль золота:  $\nu = \frac{n}{V}$ ,

Где  $n$  – число частиц;  $V$  – объем.

$$\nu = \frac{70}{1,6 \cdot 10^{-11}} = 4,4 \cdot 10^{12} \text{ частиц/м}^3.$$

Затем находим радиус:  $r = \sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi \cdot \nu \cdot \rho}}$ ,

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 7 \cdot 10^{-6}}{4 \cdot \pi \cdot 4,4 \cdot 10^{12} \cdot 19,3 \cdot 10^3}} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

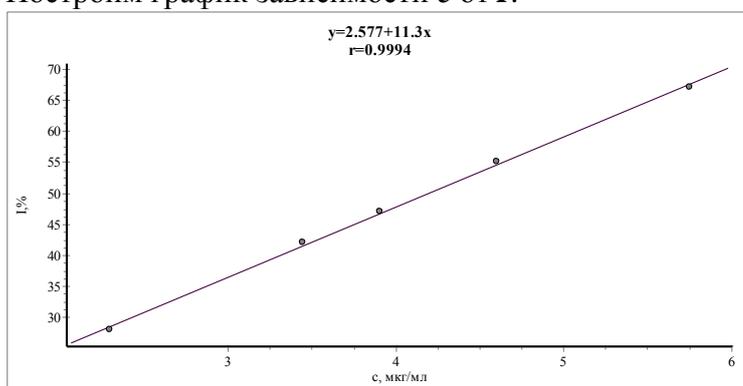
3. Найти концентрацию исследуемого раствора NaCl и массу NaCl в исследуемом растворе, используя экспериментальные данные:

Концентрация раствора $c$ , $\text{мкг/мл}$	2.30	3.45	3.91	4.60	5.75
Интенсивность, $I$ , %	28	42	47	55	67,

если интенсивность исследуемого раствора равна 32%, объем раствора равен 500 мл.

*Решение.*

Построим график зависимости  $c$  от  $I$ .



Интенсивности излучения раствора NaCl, равной 32%, соответствует концентрация, равная 2.6 мкг/мл. Т.о. масса NaCl будет равна:

$$m = c \cdot V,$$

(где  $c$  - концентрация раствора;  $V$  – объем)

$$m = 2.6 \cdot 500 = 1300 \text{ мкг.}$$

## Задачи для самостоятельного решения

1. С помощью нефелометра сравнивают светорассеяние стандартного и исследуемого гидрозоль мастики равных концентраций. Интенсивности рассеянных световых потоков одинаковы при высоте освещенной части исследуемого золя  $h_1 = 5$  нм и высоте стандартного золя  $h_2 = 21$  нм. Средний радиус частиц стандартного золя 120 нм. Рассчитайте радиус частиц исследуемого золя.

2. 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 мареновских печей). Концентрация аэрозоля  $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$ , плотность дисперсной фазы  $2 \text{ г/см}^3$ , форма частиц сферическая.

3. С помощью нефелометра сравнивались мутности двух гидрозоль мастики равных концентраций. Получены следующие экспериментальные данные; мутности определяемого и стандартного золей стали одинаковыми, при высоте освещенной части первого золя  $h_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  и второго золя  $h_2 = 19,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Средний радиус частиц стандартного золя  $r_1 = 120 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ . Определить радиус частиц  $r_2$  второго золя.

4. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола ( $n_1 = 1,501$ ) в воде и н-пентана ( $n_1 = 1,357$ ) в воде. Показатель преломления воды  $n_0 = 1,333$ .

5. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим светом ( $\lambda_1 = 410 \text{ нм}$ ) или красным светом ( $\lambda_2 = 630 \text{ нм}$ ). Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея, и интенсивности из дающих монохроматических пучков света равны.

6. В каком случае и во сколько раз интенсивность светорассеяния латекса полистирола больше: при освещении светом с  $\lambda_1 = 530 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  или с  $\lambda_2 = 680 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ .

7. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме  $V = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  подсчитано 53 частицы аэрозоля масляного тумана. Считая форму частиц сферической, определить их средний радиус. Концентрация золя  $c = 21 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ , плотность  $\rho = 0,92 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

8. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме  $V = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  подсчитано 80 частиц аэрозоля—дыма мартеновских печей. Концентрация аэрозоля  $c = 10 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$ , плотность  $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Определить среднюю длину ребра частицы  $l$ , считая ее форму кубической.

9. Сравнить интенсивности светорассеяния высокодисперсного полистирола, освещенного монохроматическим светом с длиной волны  $\lambda_1 = 680 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , а затем с длиной волны  $\lambda_2 = 420 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  ( $\alpha = 4$ ).

10. Используя уравнение Рэлея, сравнить интенсивности светорассеяния двух эмульсий с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола в воде (показатель преломления  $n = 1,501$ ) и гексана в воде ( $n_1 = 1,346$ ). Показатель преломления воды  $n_0 = 1,33$ .

11. Сравнить интенсивности светорассеяния эмульсий бензина в воде (показатель преломления  $n_1 = 1,38$ ) и тетралина в воде ( $n_1 = 1,54$ ) при  $293^\circ$ . Показатель преломления воды  $n_0 = 1,33$ . Размер частиц и концентрация эмульсий одинаковы.

12. При исследовании гидрозоля серебра методом поточной ультрамикроскопии в объеме  $V = 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  подсчитано 65 частиц. Определить средний радиус частиц золя, приняв их форму за кубическую. Массовая концентрация золя  $c = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ , плотность  $\rho = 10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

13. При исследовании аэрозолей методом поточной ультрамикроскопии, в объеме  $V = 1,33 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ , протекшем через счетное поле микроскопа, подсчитано 50 частиц масляного тумана. Определить средний радиус частиц, приняв их форму за сферическую. Массовая концентрация аэрозоля  $c = 25 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ , плотность  $\rho = 0,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

14. Рассчитать средний радиус частиц гидрозоля латекса полистирола, пользуясь данными, полученными с помощью нефелометра: высота освещенной части стандартного золя  $h_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , средний радиус частиц  $r_1 = 88 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , высота освещенной части неизвестного золя  $h_x = 18 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Концентрации стандартного и неизвестного золя равны.

15. При ультрамикроскопическом исследовании гидрозоля серебра в кювете площадью  $5,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$  и глубиной пучка света  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$  подсчитано 2 частицы. Рассчитать среднюю длину ребра частиц, принимая их форму за кубическую. Концентрация золя  $c = 20 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$ , плотность серебра  $\rho = 10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

16. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в прошедшем объеме  $V = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  подсчитано 100 частиц золя серы. Концентрация золя  $c = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$ , плотность  $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Рассчитать средний радиус частиц, приняв их форму за сферическую.

17. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме  $V = 3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  подсчитано 60 частиц аэрозоля водяного тумана. Каков средний радиус частиц, если концентрация аэрозоля  $c = 15 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ ? Форму частиц принять за сферическую.

18. При исследовании гидрозоля золота с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме  $V = 12 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3$  подсчитано 5 частиц. Приняв форму частиц за шарообразную, рассчитать их средний радиус. Концентрация золя  $c = 30 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$ , плотность золота  $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

19. При изучении ослабления синего света золями мастики получены следующие данные:

Концентрация золя, масс. % (масс.)	0,60	0,20	0,03	0,04
Толщина слоя, мм.	2,5	2,5	20	20
Доля прошедшего света, %	3,1	29,4	2,6	15,9

Покажите применимость уравнения Бугера — Ламберта — Бера для этой дисперсной системы. Рассчитайте, какая доля света будет рассеяна 0,25%-ным золем при толщине поглощающего слоя равной 10 мм.

20. Рассмотрите возможность применения уравнения Бугера—Лам-берта—Бера для гидрозолей гидроксида железа, используя данные по ослаблению монохроматического света ( $\lambda = 500 \text{ нм}$ ) этими дисперсными системами:

Концентрация золя, % (масс.)	0,20	0,10	0,08	0,04	0,02
Толщина слоя, см	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0
Доля прошедшего света, %.	1,7	11,8	18,6	18,2	43,0

Определите, какая доля света будет рассеяна 0,02%-ным золем, находящимся в кювете длиной 30 мм.

21. Два пучка монохроматического света равной начальной интенсивности с  $\lambda_1 = 440 \text{ нм}$  (синий свет) и  $\lambda_2 = 630 \text{ нм}$  (красный свет) проходят через эмульсию бензола в воде. Рассчитайте отношение интенсивностей прошедшего света, если ослабление света происходит только в результате светорассеяния и показатели преломления не зависят от длины волны света.

22. Рассчитайте радиус частиц полистирольного латекса (варианты I — IV на выбор) по зависимости оптической плотности  $D$  от длины волны света  $\lambda$ :

$\lambda, \text{ нм}$	$D$			
	I	II	III	IV
400	0,562	0,900	0,795	—
440	0,414	0,704	0,566	—
490	0,289	0,518	0,382	0,336
540	0,207	0,387	0,267	0,266
582	0,159	0,306	0,202	0,221
630	0,120	0,237	0,150	0,180

При расчете используйте уравнение Геллера.

23. Проверить графически применимость закона Ламберта — Бера к гидрозолю кубового синего красителя, используя экспериментальные данные спектрофотометрического метода:

Концентрация золя

$c \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$ .....	20.0	40.0	60.0	70.0
Оптическая плотность				
$D_\lambda$ .....	0.20	0.38	0.55	0.67

24. Пользуясь экспериментальными данными спектрофотометрических измерений, подтвердить графически применимость закона Ламберта — Бера к гидрозолю сернистого черного красителя и определить концентрацию золя при  $D_\lambda = 0,55$ .

Концентрация золя						
$c \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0	120
Оптическая плотность						
$D_\lambda$ ...	0.15	0.30	0.43	0.60	0.78	0.92

## Глава 4. Поверхностные явления

### Термодинамические функции поверхностного слоя

Поверхностный, межфазный слой представляет собой область постепенного (плавного) изменения свойств, при переходе от одной фазы системы к другой. Также постепенно меняется структура поверхностного слоя – от структуры одной фазы до структуры другой фазы. Образование поверхностного слоя есть результат взаимодействия смежных фаз. Изменения свойств и структуры поверхностного слоя обусловлены действием поверхностной энергии.

При постоянной температуре и давлении поверхностная энергия Гиббса определяется произведением поверхностного натяжения (фактор интенсивности)  $\sigma$  на площадь поверхности (фактор емкости)  $s$ :

$$G_s = \sigma s \quad (1)$$

Площадь поверхности зависит от ее кривизны и дисперсности фаз. Дисперсность  $D$  линейно связана с удельной поверхностью  $S_{y\partial}$ :

$$S_{y\partial} = \frac{s}{V} = \frac{k}{d} = kD, \quad (2)$$

где –  $V$  – объем дисперсной фазы,;  $k$  – коэффициент формы частиц;  $d$ -диаметр частицы.

Для сферических частиц уравнение принимает вид:

$$S_{y\partial} = \frac{\pi d^2}{(1/6)\pi d^3} = 6D \quad (3)$$

или

$$S_{y\partial} = \frac{3}{r\rho} \left( \text{м}^2 / \text{кг} \right), \quad (4)$$

где  $\rho$ - плотность вещества.

Кривизна поверхности  $H$  в данной точке определяется производной площади поверхности по объему:

$$H = \frac{1}{2} \frac{ds}{dV} \quad (5)$$

или с помощью соотношения

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (6)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  – радиусы окружностей, получаемых при пересечении, проходящими через нормаль к ней в данной точке двумя перпендикулярными плоскостями.

Поверхностное натяжение можно представить как энергию переноса молекул из объема тела на поверхность или как работу образования единицы поверхности. Поверхностное натяжение можно выразить частной производной от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при  $p$  и  $T = \text{const}$  (при постоянных числах моль компонентов):

$$\sigma = \left( \frac{dG}{ds} \right)_{p, T, n} \quad (7)$$

Размерность поверхностного натяжения Дж/м<sup>2</sup> или н/м. Известно несколько методов определения поверхностного натяжения.

## Методы измерения поверхностного натяжения

При использовании метода поднятия жидкости в капилляре применяют следующее уравнение:

$$\sigma = \frac{hr\rho g}{2}, \quad (8)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Н/м;  $r$  – радиус капилляра, м;  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>.

Другой метод определения поверхностного натяжения – метод Траубе. С помощью стагамометра подсчитывается, какое число капель стандартной жидкости  $n_0$  и исследуемой жидкости  $n_x$  содержится в определенном объеме этих жидкостей:

$$\sigma = \frac{n_0 \rho_x \sigma_0}{n_x \rho_0} \quad (9)$$

где  $\rho_0$  и  $\rho_x$  – плотности стандартной и исследуемой жидкостей,  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение стандартной жидкости.

Также применяется метод «отрыва кольца». Здесь определяют усилие, которое нужно приложить, чтобы преодолеть силу сцепления кольца с жидкостью и оторвать кольцо от поверхности. Величина силы  $F$  пропорциональна поверхностному натяжению  $\sigma$ .

$$F = k\sigma, \quad (10)$$

где  $k$  – обобщенная константа, зависящая от диаметра проволоки, размеров кольца и краевого угла смачивания  $\theta$ . Величину  $k$  определяют по стандартной жидкости, поверхностное натяжение которой известно, – обычно по воде.

Методом наибольшего давления пузырька, предложенным П. А. Ребиндером, давление, при котором пузырек проскакивает через поверхностную пленку жидкости и прорывает ее, определяется величиной поверхностного натяжения жидкости:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 P_x}{P_0} \quad (11)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение стандартной жидкости, н/м;  $p_x$  и  $p_0$  – давления, необходимые для проскока пузырька через поверхность исследуемой и стандартной жидкости, Па.

Изменение поверхностного натяжения раствора при введении поверхностно – активных веществ (ПАВ) определяют с помощью уравнения Шишковского:

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc) \quad (12)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя,  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора,  $a$  и  $b$  – эмпирические константы, причем величина  $a$  мало меняется от вещества к веществу в гомологическом ряду, а  $b$  зависит от поверхностной активности вещества,  $c$  – концентрация раствора (кмоль/м<sup>3</sup>).

### **Внутренняя (полная) энергия поверхностного слоя**

Внутренняя (полная) энергия поверхностного слоя  $U_s$  (в расчете на единицу площади) связана с  $\sigma$  уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (13)$$

или

$$U_s = \sigma + q_s \quad (14)$$

где  $q_s$  – теплота образования единицы поверхности (индекс  $s$  означает отнесение параметра к единице площади поверхности);  $T$  – температура.

### **Явления капиллярности и смачивания**

Изменение кривизны поверхности (удельной поверхности) вызывает изменение внутреннего давления в теле. Связь капиллярного давления с кривизной поверхности описывается уравнением Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \frac{ds}{dV} \quad (15)$$

С изменением кривизны поверхности меняется также давление пара над веществом. Связь между этими параметрами находит выражение в уравнении капиллярной конденсации Кельвина (Томпсона):

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{ds}{dV} \quad (16)$$

где  $p$  и  $p_s$  – давление насыщенного пара над поверхностью, имеющей кривизну, и над ровной поверхностью;  $V_m$  – мольный объем вещества в конденсированном состоянии;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Работа адгезии (прилипания)  $W_a$ , характеризующая взаимодействие фаз (она отнесена к единице площади поверхности), определяется уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (17)$$

где  $\sigma_{2,1}$  – поверхностное натяжение твердого тела или жидкости 2 на границе с газом 1;  $\sigma_{3,1}$  – поверхностное натяжение жидкости или твердого тела 3 на границе с газом 1;  $\sigma_{2,3}$  – поверхностное (межфазное) натяжение на границе конденсированных фаз. Следовательно, чем больше работа адгезии, тем меньше межфазное натяжение  $\sigma_{2,3}$ .

Взаимодействие между жидкой и другой конденсированной фазой можно оценить также с помощью краевого угла (угла смачивания)  $\theta$ , определяемого уравнением Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}} \quad (18)$$

Если сложить эти выражения, то получим уравнение Дюпре – Юнга, которое позволит рассчитать работу адгезии (по экспериментально определенному  $\cos\theta$ ):

$$W_a = \sigma_{2,1}(1 + \cos\theta) \quad (19)$$

Работа когезии определяется как работа необходимая для разрыва однородной объемной фазы (отнесенная к единице поверхности):

$$W_k = 2\sigma_{ж.ж.} \quad (20)$$

Коэффициент растекания рассчитывается по формуле:

$$f = W_a - W_k, (мДж/м^2) \quad (21)$$

## Адсорбция

Величину адсорбции обычно выражают двумя способами:

а) абсолютная величина адсорбции:

$$A = \frac{c_s V_s}{s} = c_s h \quad (22)$$

где  $c_s$  – концентрация компонента в поверхностном слое, имеющим объем  $V_s$  и толщину  $h$ .

б) избыточная адсорбция:

$$\Gamma = \frac{V_s(c_s - c_v)}{s} \quad (23)$$

или

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c_v)}{s} \quad (24)$$

где  $c_v$  – равновесная концентрация компонента в объеме;  $c_0$  – исходная концентрация компонента в объеме;  $V$  – объем фазы. Сравнивая уравнения (22) и (23), получим связь между величинами адсорбции  $A$  и  $\Gamma$ :

$$\Gamma = A - c_v h \quad (25)$$

Для определения количества адсорбирующего вещества могут применяться следующие уравнения:

1) уравнение Гиббса, устанавливающее соотношение между величиной адсорбции  $\Gamma$  (кмоль/м<sup>2</sup>), концентрацией  $c$  (кмоль/м<sup>3</sup>) и мерой поверхностной активности ( $-d\sigma/dc$ ):

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (26)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

2) уравнение монослойной адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bc}{1+bc} \quad (27)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции (кмоль/м<sup>2</sup>);  $\Gamma_\infty$  предельное количество адсорбирующегося вещества (кмоль/м<sup>2</sup>);  $b$  – константа, характеризующая поверхностную активность вещества (ее значение то же что и в уравнении Шишковского);  $c$  – равновесная концентрация растворенного вещества (кмоль/м<sup>3</sup>).

3) при адсорбции газа или растворенного вещества на твердом адсорбенте используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

а) для растворов:

$$\Gamma = \beta c^\alpha \quad (28)$$

б) для газов:

$$\Gamma = \beta p^\alpha \quad (29)$$

## Примеры решения задач

1. Определите энергию Гиббса  $G_s$  поверхности капле водяного тумана массой  $m = 4$  г при 293 К, если поверхностное натяжение воды  $\sigma = 72.7$  мДж/м<sup>2</sup>, плотность воды  $\rho = 0,998$  г/см<sup>3</sup>, дисперсность частиц  $D = 50$  мкм<sup>-1</sup>.

*Решение:* Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению (1):

$$G_s = \sigma s.$$

Связь между удельной поверхностью  $s_{y\partial}$ , поверхностью  $s$ , объемом  $V$  и дисперсностью  $D$  выражается соотношением (3):

$$S_{y\partial} = \frac{\pi d^2}{(1/6)\pi d^3} = 6D$$

Отсюда поверхность капле тумана составляет:

$$s = 6DV = 6D \frac{m}{\rho}$$

и

$$G_s = 6D \frac{m}{\rho} \sigma = 6 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot \frac{4 \cdot 10^{-3}}{998} \cdot 0.0727 = 87.41 \text{ Дж.}$$

2. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 75 % (масс.) и дисперсностью  $D = 2$  мкм<sup>-1</sup> при температуре 313 К. Плотность бензола при этой температуре  $\rho = 0.858$  г/см<sup>3</sup>, поверхностное натяжение  $\sigma = 32.0$  мДж/м<sup>2</sup>, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола  $d\sigma/dT = -0.13$  мДж/(м<sup>2</sup>К).

*Решение:* Полная поверхностная энергия  $U_s$  рассчитывается по уравнению Гиббса – Гельмгольца. Поверхность  $s$  капле бензола 75 % эмульсии массой  $m = 5$  г составляет:

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

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

3. Рассчитайте давление насыщенных паров над каплями воды с дисперсностью  $D = 0.1$  нм<sup>-1</sup> при температуре 293 К. Давление паров воды над плоской поверхностью при этой температуре  $p_s = 2338$  Па, плотностью воды  $\rho = 0.998$  г/см<sup>3</sup>, поверхностное натяжение воды  $\sigma = 72.7$  мДж/м<sup>2</sup>.

*Решение:* Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара выражается уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} = \frac{2\sigma M 2D}{RT \rho} = \frac{2 \cdot 0.0727 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^8}{8.31 \cdot 293 \cdot 998} = 0.21$$

4. Две вертикальные параллельные пластинки частично погружены в жидкость на расстоянии  $d = 1$  мм друг от друга. Угол смачивания  $\theta$  пластинок жидкостью составляет  $30^\circ$ . Поверхностное натяжение жидкости  $\sigma = 65$  мДж/м<sup>2</sup>, разность плотностей жидкости и воздуха  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте избыточное давление в жидкости и силу взаимного притяжения пластинок, если их размеры составляют 5x5 см.

*Решение:* Капиллярное (избыточное) давление в жидкости между параллельными пластинками рассчитывают по уравнению

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos\theta}{d} = \frac{2 \cdot 65 \cdot 10^{-3} \cdot 0.87}{1 \cdot 10^{-3}} = 113.1 \text{ Па.}$$

При смачивании поверхности пластинок избыточное давление уменьшает внутреннее давление в жидкости, что приводит к ее падению по сравнению с уровнем жидкости в сосуде и появлению силы, прижимающей пластины:

$$F = \Delta p s = 113.1 \cdot 0.05 \cdot 0.05 = 0.28 \text{ Н.}$$

Такую силу надо приложить к каждой пластинке перпендикулярно ее поверхности, чтобы оторвать пластинки друг от друга.

5. В воздухе, содержащем пары воды, образуется туман при температуре 270.8 К (коэффициент пересыщения  $\gamma$  равен 4.21). Рассчитайте критический размер ядер конденсации и число молекул, содержащихся в них. Поверхностное натяжение воды  $\sigma = 74$  мДж/м<sup>2</sup>, мольный объем  $V_m = 18 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль.

*Решение:* Радиус  $r$  равновесного зародыша в зависимости от пересыщения системы определяется по уравнению Кельвина (1.16)

$$\ln \frac{p}{p_s} = \ln \gamma = \frac{2\sigma V_m}{RT r}.$$

Отсюда

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \gamma} = \frac{2 \cdot 74 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8.31 \cdot 270.8 \cdot \ln 4.21} = 8.24 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0.824 \text{ нм.}$$

Число молекул в одном зародыше составит:

$$n = \frac{V_{\text{ядра}} N_A}{V_m} = \frac{4 \cdot 3.14 (8.24 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} = 78.$$

6. Рассчитайте работу адгезии  $W_a$  ртути к стеклу при 293 К, если известен краевой угол  $\theta = 130^\circ$ . Поверхностное натяжение ртути  $\sigma = 475$  мДж/м<sup>2</sup>. Найдите коэффициент растекания  $f$  ртути по поверхности стекла.

*Решение:* Выражение для работы адгезии через краевой угол дается уравнением Дюпре – Юнга:

$$W_a = \sigma_{\text{жс}} (1 + \cos 130^\circ) = 475 \cdot (1 - 0.64) = 171 \text{ мДж/м}^{-2}$$

Коэффициент растекания рассчитывается по соотношению  $f = W_a - W_k$ , где  $W_k = 2 \sigma_{\text{Hg}}$  представляет работу когезии;  $f = 171 - 2 \cdot 475 = -779$  мДж/м<sup>2</sup>, т. е. растекания нет.

## Задачи для самостоятельного решения

1. Определите энергию Гиббса поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение капель жидкости составляет 71.96 мДж/м<sup>2</sup>, а дисперсность частиц 60 мкм<sup>-1</sup>. Плотность воды примите равной 0.997 г/см<sup>3</sup>.

2. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом  $3.5 \text{ см}^3$ . Определите, насколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла  $10 \text{ мкм}^{-1}$ .

3. Определите поверхностное натяжение бензола при 293, 313 и 343 К. Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна  $61.9 \text{ мДж/м}^2$ . Температурный коэффициент  $d\sigma/dT = -0.13 \text{ мДж/ (м}^2 \cdot \text{К)}$ .

4. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55% (масс.) и дисперсностью  $3 \text{ мкм}^{-1}$  при температуре 313 К. Плотность бензола  $0.858 \text{ г/см}^3$ , межфазное поверхностное натяжение  $26.13 \text{ мДж/м}^2$ , температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола  $d\sigma/dT = -0.13 \text{ мДж/ (м}^2 \cdot \text{К)}$ .

5. Рассчитайте избыточное давление внутри капель бензола, равновесных с паром, если удельная поверхность системы составляет  $6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ , а поверхностное натяжение бензола  $28.87 \text{ мДж/м}^2$  при 293 К.

6. Рассчитайте избыточное давление в капле воды (за счет кривизны) с удельной поверхностью  $3 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$  при температуре 313 К, если поверхностное натяжение воды при 298 К составляет  $71.96 \text{ мДж/м}^2$ , а температурный коэффициент поверхностного натяжения воды  $d\sigma/dT = -0.16 \text{ мДж/ (м}^2 \cdot \text{К)}$ .

7. Рассчитайте капиллярное давление в капле ртути с дисперсностью  $1 \text{ мкм}^{-1}$ , если поверхностное натяжение ртути составляет  $0.475 \text{ Дж/м}^2$ .

8. Чтобы стряхнуть ртуть в медицинском термометре, нужно создать ускорение, равное  $10g$ . Рассчитайте диаметр перетяжки в капилляре термометра, если поверхностное натяжение ртути  $0.475 \text{ Дж/м}^2$ , длина столбика ртути выше перетяжки 5 см, плотность ртути  $13.54 \text{ г/см}^3$ .

9. Найдите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре с диаметром 2 мм она поднимается на высоту 15 мм. Плотность жидкости  $0.998 \text{ г/см}^3$ , краевой угол мениска равен  $0^\circ$ . Сделайте предположение о природе жидкости.

10. Для определения поверхностного натяжения воды взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра, и измеряют, диаметр капли в момент ее отрыва. Оказалось что масса 318 капель воды равна 5 г, а диаметр шейки капли – 0.7 мм. Рассчитайте поверхностное натяжение воды.

11. Покажите, чему равна разность уровней  $h_1 - h_2$  воды в двух сообщающихся капиллярах с диаметрами  $d_1$  и  $d_2$ . Плотность и поверхностное натяжение жидкости равны соответственно  $\rho$ ,  $\sigma$ , краевые углы менисков равны нулю.

12. Насколько изменится разность уровней воды в двух сообщающихся капиллярах с диаметрами 0.1 и 0.3 мм при нагревании от 293 до 343 К, если поверхностное натяжение при этих температурах равно соответственно  $72.75$  и  $64.0 \text{ мДж/м}^2$ . Плотность воды при 293 и 343 К составляет соответственно  $0.998 \text{ г/см}^3$  и  $0.780 \text{ г/см}^3$ .

13. Поверхностное натяжение жидкости, смачивающей стекло, измеряют, определяя высоту между уровнями двух менисков в U – образной капиллярной трубке; диаметры капилляров колен трубки равны 1 и 10 мм. Рассчитайте поверхностное

натяжение жидкости с плотностью  $0.998 \text{ г/см}^3$ , зная, что разность двух уровней менисков в капиллярах составляет 9 мм.

**14.** На какую высоту поднимается вода между двумя вертикальными стеклянными пластинками, частично погруженными в эту жидкость, если расстояние между ними 0.5 мм? Плотность и поверхностное натяжение воды соответственно равны  $0.997 \text{ г/см}^3$  и  $71.96 \text{ мДж/м}^2$ . Краевой угол  $\theta$  примите равным  $0^\circ$ .

**15.** Вычислите поверхностное натяжение воды, определяемое методом капиллярного поднятия, если при 298 К вода поднялось в капилляре на высоту 35.3 мм. Диаметр капилляра определен путем измерения длины столбика и массы ртути, заполнявшей капилляр под давлением. Длина столбика ртути составила 8.04 см, масса его 0.565 г. Плотность ртути  $13.54 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $0.997 \text{ г/см}^3$ .

**16.** Между двумя параллельными пластинками находятся слой воды толщиной 0.5 мкм. Рассчитайте давление, сжимающее пластины. Если угол смачивания  $\theta = 0^\circ$ , поверхностное натяжение воды равно  $71.96 \text{ мДж/м}^2$ . Определите силу, которую необходимо приложить для отрыва пластин друг от друга, если размер каждой  $10 \times 10 \text{ см}$ .

**17.** Капля воды массой 0.1 г введена между параллельными стеклянными пластинками, причем краевой угол  $\theta = 0^\circ$ . Какова сила притяжения между пластинками, если они находятся друг от друга на расстоянии 1 мкм. Поверхностное натяжение воды составляет  $71.96 \text{ мДж/м}^2$ , плотность воды  $0.997 \text{ г/см}^3$ .

**18.** С какой силой притягиваются две вертикальные и параллельные стеклянные пластинки, частично погруженные в воду, если расстояние между ними равно 1 мм? Ширина пластинок 15 см, поверхностное натяжение воды  $71.96 \text{ мДж/м}^2$ , угол смачивания  $0^\circ$ . Высота пластинок такова, что подымающаяся вода не доходит до их верхних краев. Плотность воды примите равной  $0.997 \text{ г/см}^3$ .

**19.** Определите, насколько давление паров над каплями воды диаметром 0.2 мкм больше, чем давление паров над плоской поверхностью при температуре 298 К. Поверхностное натяжение воды  $71.96 \text{ мДж/м}^2$ , молярный объем воды  $18.05 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Как изменится это давление, если дисперсность капель увеличится в 10 и 100 раз?

**20.** Оцените размер частиц  $\text{SrSO}_4$ , зная, что их растворимость на 3% (масс.) больше растворимости крупных кристаллов. Межфазное натяжение при 298 К примите равным  $85 \text{ мДж/м}^2$ , плотность  $\text{SrSO}_4$   $3.96 \text{ г/см}^3$ .

**21.** Рассчитайте межфазное натяжение в системе  $\text{CaF}_2$  – вода, зная, что растворимость частиц  $\text{CaF}_2$  диаметром 0.3 мкм превышает растворимость крупных кристаллов (при 293 К) на 18% (масс.). Плотность  $\text{CaF}_2$  примите равной  $2.5 \text{ г/см}^3$ .

**22.** Найдите поверхностное натяжение анилина, если с помощью сталагмометра Труабе получены следующие данные: число капель анилина 42, плотность его  $\rho = 1.4 \times 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ , число капель воды 18. Температура опыта 288 К. поверхностное натяжение воды  $\sigma_0 = 73.26 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

**23.** Во сколько раз изменится запас свободной поверхностной энергии водяного тумана, если радиус его капелек увеличится от  $1 \times 10^{-6}$  до  $1.2 \times 10^{-3} \text{ м}$  при 288 К?

24. Вычислите удельную поверхность золя сульфида мышьяка, средний диаметр частицы которого равен  $120 \cdot 10^{-9}$  м, а плотность  $\rho = 3.43 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> (ответ дайте в м<sup>-1</sup> и м<sup>2</sup>/кг).

25. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина (плотность которого  $\rho = 2.5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), если ее частицы принять шарообразными и средний диаметр частиц равным  $0.5 \cdot 10^{-6}$  м? Суспензию считать монодисперсной.

26. Для водного раствора пропилового спирта найдены следующие значения констант уравнения Шишковского (при 293 К):  $a = 14.4 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 6.6$ . Вычислите поверхностное натяжение раствора с концентрацией, равной 1 кмоль/м<sup>3</sup>. Поверхностное натяжение воды  $\sigma_0 = 72.53 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

27. Даны константы уравнения Шишковского для водного раствора валериановой кислоты при 273К:  $a = 14.72 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 10.4$ . При какой концентрации поверхностное натяжение раствора будет составлять  $52.1 \cdot 10^{-3}$  Н/м, если поверхностное натяжение воды при 273 К равно  $75.49 \cdot 10^{-3}$  Н/м?

28. Используя константы уравнения Шишковского ( $a = 12.6 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 21.5$ ), рассчитать поверхностное натяжение для водных растворов масляной кислоты при 273 К для следующих концентраций (кмоль/м<sup>3</sup>): 0,007, 0.021, 0.05, 0.104 и построить кривую в координатах  $\sigma = f(c)$ . Поверхностное натяжение воды  $\sigma_0 = 75.49 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

29. Определите поверхностную активность уксусноэтилового эфира по приведенным ниже значениям поверхностного натяжения водных растворов его при 298 К:

С ммоль/л	7.8	15.6	31.2	62.5	125	250	500
$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	69.6	68.0	65.1	61.5	56.2	49.7	41.5.

Постройте изотерму гиббсовской адсорбции. Поверхностное натяжение воды  $71.96$  мДж/м<sup>2</sup>.

30. Вычислите адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела водного раствора с воздухом при 273 К и концентрации  $c = 0,1$  кмоль/м<sup>3</sup>, если зависимость

$$\sigma = \sigma_0 - 16.7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21.5c)$$

поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского:

31. Найдите адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 273К и концентрации  $0.5$  кмоль/м<sup>3</sup> по константам Шишковского:  $a = 12.5 \cdot 10^{-3}$  и  $b = 7.73$ .

32. Вычислите адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 283 К и концентрации  $c = 0.104$  кмоль/м<sup>3</sup>, используя следующие экспериментальные данные.

$c$ , кмоль/м <sup>3</sup> :	0.00	0.021	0.050	0.104	0.246	0.489
Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$ , Н/м:	74.01	69.51	64.30	59.85	51.09	44.00.

33. Используя уравнение Лэнгмюра, вычислить адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 293К и концентрации  $c = 0.1$  кмоль/м<sup>3</sup>, если известны константы уравнения Шишковского:  $a = 12.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 7.16$ .

**34** .Вычислите по формуле Лэнгмюра величину адсорбции изоамилового спирта концентрации  $c = 0.1$  кмоль/м<sup>3</sup> на поверхности раздела водный раствор – воздух при 292К по данным константам:  $\Gamma_{\infty} = 8.7 \cdot 10^{-9}$  кмоль/м<sup>2</sup>,  $b = 42$ .

**35** Используя уравнение Лэнгмюра, вычислить величину адсорбции азота на цеолите при давлении  $p = 2.8 \cdot 10^2$ ,  $\Gamma_{\infty} = 38.9 \cdot 10^{-3}$  кг/кг,  $a = 0.156 \cdot 10^{-2}$ .

**36** Найдите площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном слое анилина на поверхности его водного раствора, если предельная адсорбция  $\Gamma_{\infty} = 6.0 \cdot 10^{-9}$  кмоль/м.

**37** Рассчитайте работу адгезии для воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола, которые смачивают фторопласт. Поверхностное натяжение (на границе с воздухом) воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола соответственно равны 71.96; 63.2; 40.9; 28.9 мДж/м<sup>2</sup>, а краевые углы составляют 108, 100, 75 и 46°.

**38** Рассчитайте работу адгезии в системе вода – графит, зная, что краевой угол равен 90°, а поверхностное натяжение воды составляет 71.96 мДж/м<sup>2</sup>. Определите коэффициент растекания воды на графите.

**39** Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклу при 293 К, если известен краевой угол  $\theta = 130^\circ$ . Поверхностное натяжение ртути 475 мДж/м<sup>2</sup>. Найдите коэффициент растекания ртути по поверхности стекла.

**40** Краевой угол воды на парафине равен 111° при 298 К. Для 0,1 М раствора бутиламина в воде поверхностное натяжение составляет 56.3 мДж/м<sup>2</sup>, краевой угол на парафине равен 92°. Рассчитайте поверхностное давление пленки бутиламина, адсорбированного на поверхности раздел парафин – вода. Поверхностное натяжение воды 71.96 мДж/м<sup>2</sup>.

**41** По константам уравнения Лэнгмюра  $\Gamma_{\infty} = 182 \cdot 10^{-3}$  и  $b = 0.1 \cdot 10^{-2}$  рассчитать и построить кривую адсорбции углекислого газа на активированном угле в пределах следующих равновесных давлений газа:  $10 \cdot 10^{-2}$  -  $400 \cdot 10^2$  Н/м<sup>2</sup>.

**42** Используя константы эмпирического уравнения Фрейндлиха  $\beta = 1.6 \cdot 10^{-3}$  и  $\alpha = 0.48$ , построить кривую адсорбции углекислого газа на активированном угле при 271 К в интервале давлений от  $2 \cdot 10^2$  до  $30 \cdot 10^2$  Н/м<sup>2</sup>.

**43** Рассмотрите возможность растекания водного раствора валериановой кислоты по поверхности ртути, исходя из значений поверхностных и межфазных натяжений:  $\sigma_{p-p-воздух} = 25$  мДж/м<sup>2</sup>,

$\sigma_{Hg-воздух} = 475$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\sigma_{Hg-p-p} = 329$  мДж/м<sup>2</sup>. Если раствор будет растекаться по поверхности ртути, то, как при этом ориентируются полярные группы валериановой кислоты: к воде или к ртути? Объясните почему.

## Глава 5. Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел

### Уравнение Лэнгмюра

При адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел (адсорбентов) возможно прямое экспериментальное определение удельной адсорбции по разности давлений газа до и после адсорбции. Удельную адсорбцию растворенных веществ на поверхности твердых тел также определяют экспериментально по изменению концентрации раствора до и после адсорбции.

В некоторых случаях при адсорбции газов толщина поверхностного слоя (слоя адсорбированного газа) равна размеру адсорбированных молекул. К таким системам применима теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра.

Эта теория устанавливает следующую зависимость между удельной адсорбцией и равновесным давлением:

$$A = A_{\infty} \frac{kp}{1 + kp} \quad (1)$$

$A_{\infty}$ -предельно возможное значение удельной адсорбции при полном заполнении активных центров поверхности;

$k$ -константа, пропорциональная энергии взаимодействия молекул газа с адсорбентом.

Для некоторых систем  $A_{\infty}$  численно равна удельной адсорбции, соответствующей образованию на поверхности адсорбента насыщенного монослоя.

Преобразуя уравнение (1) в линейное уравнение, получаем:

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{A_{\infty}k} + \frac{1}{A_{\infty}} p \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что в случае применимости уравнения (1) изотерма адсорбции, построенная в координатах  $p/A=f(p)$ , будет представлять собой прямую линию с угловым коэффициентом, равным  $1/A_{\infty}$ . Уравнение Лэнгмюра для адсорбции из растворов на поверхности твердых тел выглядит таким образом:

$$A = A_{\infty} \frac{kc}{1 + kc}, \quad (3)$$

а линейная его форма:

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_{\infty}k} + \frac{c}{A_{\infty}}. \quad (4)$$

В данном случае изотерма адсорбции строится в координатах  $c/A=f(c)$  и будет представлять собой прямую линию с тем же коэффициентом.

В некоторых случаях применяется уравнение Ленгмюра вида:

$$V = V_a \frac{kp}{1 + kp} \quad (5)$$

Здесь  $V_a$  – адсорбционный объем,  $V$  – равновесный объем адсорбата.

## Уравнение изотермы адсорбции теории БЭТ

При адсорбции газов и паров на поверхности многих адсорбентов образуется полимолекулярный адсорбционный слой. В этих случаях теория Ленгмюра неприменима и для различного рода расчетов пользуются теорией БЭТ.

Теория БЭТ устанавливает следующую зависимость между  $A$  и  $p$ :

$$A = A_m \frac{k}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (k-1) \frac{P}{P_s}\right]} \frac{P}{P_s} \quad (6)$$

$A_m$ -адсорбционная емкость насыщенного монослоя, определяющаяся размером “посадочной” площадки молекулы газа, т.е. площадью, которую она занимает в насыщенном монослое;  $k$ -константа, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое;  $P_s$ -давление насыщенного пара.

Уравнение (5) можно привести к виду:

$$\frac{P/P_s}{(1 - P/P_s)A} = \frac{1}{A_m k} + \frac{k-1}{k} \frac{1}{A_m} \frac{P}{P_s} \quad (7)$$

В таком виде уравнение БЭТ является уравнением прямой линии, если функцией считать величину, стоящую слева, а аргументом —  $P/P_s$ .

Теория БЭТ используется для расчета удельной поверхности адсорбентов (поверхности единицы массы адсорбента) по экспериментально полученной изотерме адсорбции.

Для определения удельной поверхности адсорбента  $S_{уд}$  строят график зависимости  $P/P_s / (1 - P/P_s)A$  от  $P/P_s$ . По угловому коэффициенту прямой, равному,  $(k-1)/kA_m$ , и, величине отрезка, отсекаемого на оси ординат при  $P/P_s = 0$  и равного  $1/A_mk$  (рис.1), рассчитывают  $A_m$ .

Удельная поверхность вычисляется по формуле:

$$S_{уд} = S_0 A_m N_a \quad (8)$$

$S_0$ -площадь, занимаемая одной молекулой газа в адсорбционном слое;  $N_a$ -постоянная Авогадро.

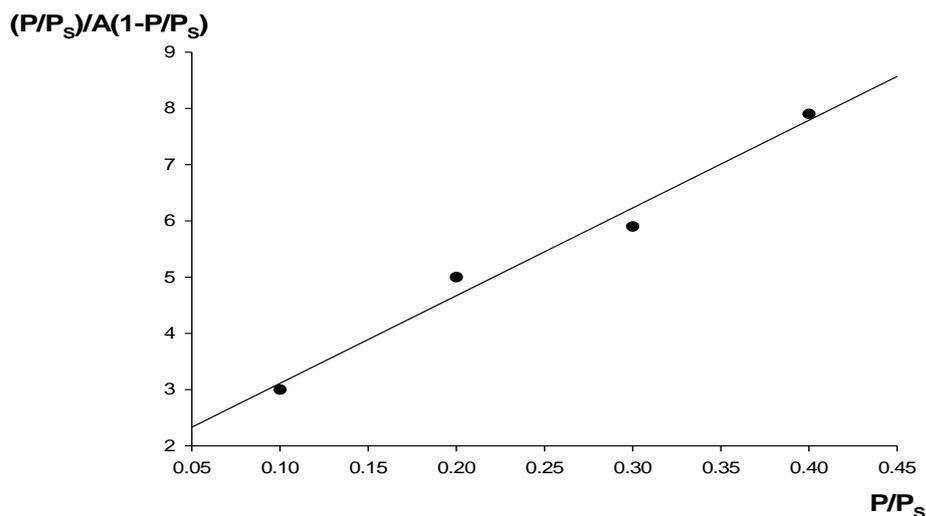


Рис.1.Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

Для адсорбции из растворов линейная форма уравнения БЭТ выглядит таким образом:

$$\frac{C/C_s}{(1-C/C_s)A} = \frac{1}{A_m k} + \frac{k-1}{k} \frac{1}{A_m} \frac{C}{C_s} \quad (9)$$

$C_s$ -концентрация насыщенного раствора.

Изотерму адсорбции строят так же, как и в первом случае, в координатах соответствующих этому уравнению. Аналогично вычисляется удельная поверхность:

$$S = S_0 A_m N a \quad (10)$$

## Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха

Уравнение Фрейндлиха для адсорбции газа имеет вид:

$$A = k p^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

$K$  и  $1/n$  – постоянные уравнения Фрейндлиха.

Чаще всего это уравнение применяется в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln k + \frac{1}{n} \ln p \quad (12)$$

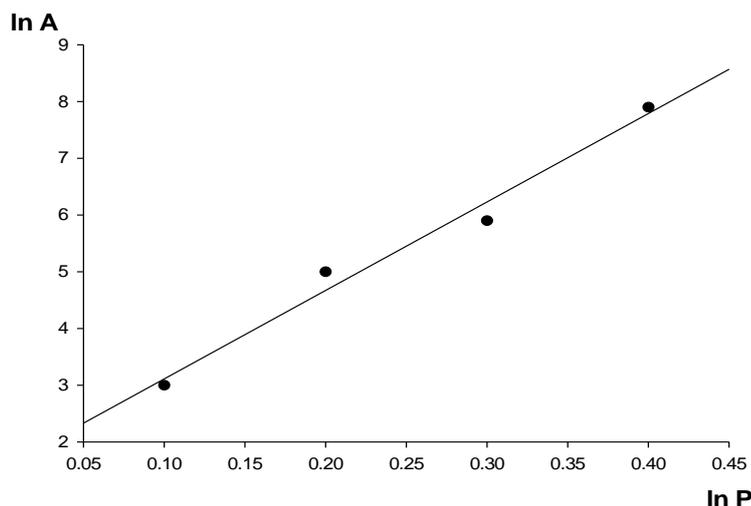
Уравнение в такой форме позволяет построить линейную зависимость  $\ln A$  от  $\ln p$  и графически определить оба постоянных параметра.

Логарифмическое уравнение Фрейндлиха для адсорбции из раствора имеет вид:

$$\ln A = \ln k + \frac{1}{n} \ln c \quad (13)$$

Графически определяем постоянные параметры по линейной зависимости  $\ln A$  от  $\ln C$  (рис.2). Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен  $\lg k$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $1/n$ .

Рис.2. Изотерма адсорбции в координатах логарифмического уравнения.



## Уравнение Никольского

При ионообменной адсорбции происходит стехиометрический обратимый обмен ионов между объемом раствора электролитов и адсорбентом. Процессы ионного обмена на твердой поверхности характеризуются уравнением Б.П.Никольского:

$$\frac{\Gamma_1^{\frac{1}{Z_1}}}{\Gamma_2^{\frac{1}{Z_2}}} = K \frac{C_1^{\frac{1}{Z_1}}}{C_2^{\frac{1}{Z_2}}}, \quad (14)$$

где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  - количество ионов, поглощенных поверхностью сорбента (кмоль/кг),  $C_1$  и  $C_2$  - равновесные концентрации ионов в растворе (кмоль/м<sup>3</sup>),  $K$  - константа обмена, зависящая от способности ионов к адсорбции на данном сорбенте. Графически уравнение Б.П.Никольского изображается прямой, тангенс угла наклона которой и представляют величину константы  $K$ .

## Примеры решения задач:

1. Рассчитать удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола на его поверхности. Площадь, занимаемая молекулой бензола,  $S_0=49 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

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

*Решение.* Проверяют применимость к экспериментальным данным теории БЭТ. С этой целью рассчитывают абсциссу и ординату уравнения изотермы адсорбции БЭТ в линейной форме, т.е.

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

Результаты вычислений сводят в таблицу 1 и строят график зависимости  $y=f(x)$

Таблица 1.

$p/p_s$	$y$	$p/p_s$	$y$
0,024	1,650	0,27	5,466
0,08	2,499	0,35	6,790
0,14	3,449	0,46	8,343

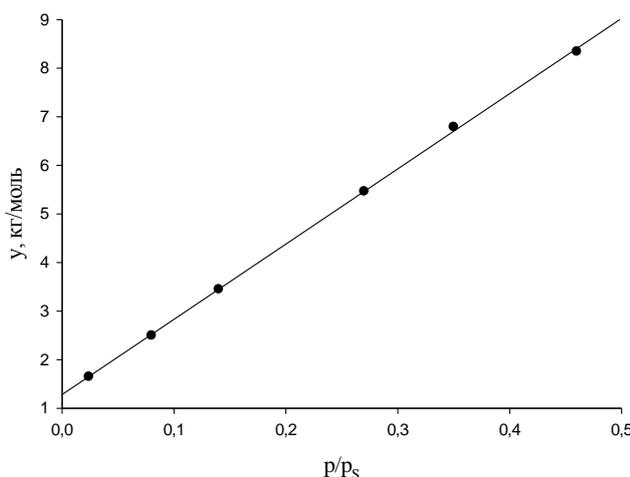


Рис.3. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

Для определения адсорбционной емкости монослоя  $a_m$  по графику зависимости  $y = f(x)$  находят константы уравнения прямой линии: отрезок, отсекаемый на оси ординат при  $p/p_s = 0$ ,  $b_0 = 1.24$  кг/моль, и угловой коэффициент прямой  $b_1 = 15.8$  кг/моль. Для сравнения вычисляют  $b_0$  и  $b_1$

методом наименьших квадратов. Данные для расчёта  $b_0$  и  $b_1$  приведены в таблице 2.

Таблица 2.

$n$	$x$	$y$ , кг/моль	$xy$ , кг/моль	$x^2$
1	0,024	1,650	0,0396	$5,76 \cdot 10^{-4}$
2	0,080	2,499	0,2000	$6,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,140	3,499	0,4830	$1,96 \cdot 10^{-2}$
4	0,200	4,400	0,8800	$4,00 \cdot 10^{-2}$
5	0,270	5,466	1,4550	$7,08 \cdot 10^{-2}$
6	0,350	6,790	2,3765	0,123
7	0,460	8,434	3,8778	0,212

$K = 13,65$  и  $a_m = 0,0489$  моль/кг.

По величине  $a_m$  рассчитывают удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд} = S_0 a_m N_A = 49 \cdot 10^{-20} \cdot 0,0489 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 14,4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

## Задачи для самостоятельного решения

1. Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на  $\text{TiO}_2$  (рутиле) при 75 К:

$P \cdot 10^2$ , Па.....	60,94	116,41	169,84	218,65	275,25
$A$ , моль/кг.....	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Постройте график, соответствующий линейному уравнению БЭТ. Найдите константы  $A_\infty$  и  $k$ . Рассчитайте удельную поверхность адсорбента. Давление насыщенного пара азота при указанной температуре  $P_s=78300$  Па, площадь, занимаемая одной молекулой азота  $S_0=0,16 \text{ нм}^2$ .

2. Окись углерода адсорбируется на слюде; данные при 90 К представлены ниже. Определите, какой изотерме – Лэнгмюра или Фрейндлиха – лучше соответствуют эти данные? Каково значение  $K$  для адсорбционного равновесия? Взяв общую поверхность равной  $6200 \text{ см}^2$ , рассчитайте площадь, занимаемую каждой адсорбированной молекулой.

$V_a$ , $\text{см}^3$ .....	0,130	0,150	0,162	0,166	0,175	0,180
$P$ , мм. рт. ст.....	100	200	300	400	500	600.

3. При измерении адсорбции газообразного азота на активном угле при 194.4К были получены следующие данные:

$p \cdot 10^{-3}$ , Па.....	1,86	6,12	17,96	33,65	68,89
$A \cdot 10^3$ , $\text{м}^3/\text{кг}$ .....	5,06	14,27	23,61	32,56	40,83

Значения  $A$  даны для азота при нормальных условиях.

Рассчитайте, постоянные в уравнение Лэнгмюра и удельную поверхность активированного угля, принимая плотность газообразного азота равной  $1,25 \text{ кг}/\text{м}^3$ , а площадь занимаемую одной молекулой азота на поверхности адсорбента, равной  $0,16 \text{ нм}^2$ .

4. При измерении адсорбции азота на активированном угле при 273 К были получены следующие данные:

$A$ , $\text{см}^3/\text{г}$ .....	0,987	3,04	5,08	7,04	10,31
$P$ , мм. рт. ст.....	3,93	12,98	22,94	34,01	56,23

Построить график в координатах, в которых происходит спрямление уравнения изотермы Лэнгмюра, и определить константы этого уравнения.

5. Определите константы эмпирического уравнения Фрейндлиха, используя следующие данные об адсорбции диоксида углерода на активном угле при 293 К:

$P \cdot 10^{-3}$ , Па.....	1,00	4,48	10,0	14,4	25,0	45,2
$A \cdot 10^2$ , $\text{кг}/\text{кг}$ .....	3,23	6,67	9,62	11,72	14,5	17,7.

6. Используя уравнение БЭТ, построить изотерму адсорбции бензола по нижеуказанным данным и рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола:

$P/P_s$ .....	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
$A$ , моль/кг.....	0,348	0,483	0,624	0,724	0,805	0,928	0,13

Площадь, занимаемую молекулой бензола, примите равной  $0,49 \text{ нм}^2$ .

7. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным об адсорбции азота:

$A \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг.....	0,71	0,31	0,93	1,09
$P/P_s$ .....	0,1	0,2	0,3	0,4.

Площадь занимаемая молекулой азота в плотном монослое, равна 0,16 нм<sup>2</sup>,  
Плотность азота 1,25 кг/м<sup>3</sup>.

8. При обработке данных по адсорбции азота на графитированной 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> азота на 1 кг адсорбента при нормальных условиях). Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, предполагая, что площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна 0,16 нм<sup>2</sup>.

9. Ниже приведены результаты измерения адсорбции газообразного криптона (при 77,5К) на катализаторе:

$A \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг.....	1,27	1,5	1,76	1,9	1,98
$P$ , Па.....	13,22	23,99	49,13	75,70	91,22.

Значения  $A$  для криптона даны при нормальных условиях. Определите константы уравнения БЭТ и удельную поверхность катализатора, принимая, что один атом криптона занимает площадь 0,195нм<sup>2</sup>,  $P_s=342,6$  Па, плотность криптона равна 3,74 кг/м<sup>3</sup>.

10. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота:

$P/P_s$ .....	0,0288	0,050	0,110	0,136	0,175	0,200
$A$ , моль/кг.....	2,16	2,39	2,86	3,02	3,22	3,33

Площадь, занимаемая одной молекулой азота в адсорбционном слое, равна 0,16 нм<sup>2</sup>.

11. По изотерме адсорбции азота определить удельную поверхность адсорбента ( $T=77$  К,  $S_0=16,2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>).

$P/P_s$ .....	0,04	0,09	0,16	0,20	0,30
$A$ , моль/кг...	2,20	2,62	2,94	3,11	3,58

12. По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента.  $T=293$  К,  $S_0=49 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>. Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям:

$P/P_s$ .....	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$A \cdot 10^2$ , м <sup>3</sup> /кг.....	0,86	1,20	1,40	1,60	1,80	1,90

13. По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента.  $T=293$  К,  $S_0=49 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

$P/P_s$ .....	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40
$A$ , моль/кг.....	0,36	0,51	0,60	0,68	0,82	0,98

14. Построить изотерму адсорбции нитролигнина на глине и определить константы уравнения Фрейндлиха по следующим экспериментальным данным:

Концентрация водного раствора нитролигнина						
$C$ , %.....	0,12	0,24	0,44	0,65	0,98	1,2
Величина адсорбции						
$\Gamma \cdot 10^3$ , кг/кг.....	5,0	12,0	21,0	26,0	35,0	38,0.

15. Пользуясь экспериментальными данными ионного обмена ионов кальция ( $\Gamma_{1Ca}$ ) и натрия ( $\Gamma_{2Na}$ ) на синтетическом катионите, определить графически константу уравнения Никольского:

$\frac{C_1^{1/2}}{C_2}$ в растворе.....	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
$\frac{\Gamma_1^{1/2}}{\Gamma_2}$ на сорбенте.....	0,75	1,0	1,5	1,8	2,4	3,1.

16. Пользуясь константами уравнения Фрейндлиха  $k=4,17 \cdot 10^{-3}$ ,  $1/n=0,4$ , рассчитать и построить изотерму адсорбции углекислого газа на угле для следующих интервалов давления:  $100 \cdot 10^2 - 500 \cdot 10^2$  Па.

17. Пользуясь константами уравнения Фрейндлиха  $k=3,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $1/n=0,6$  построить кривую адсорбции углекислого газа на угле в интервале давлений от  $5 \cdot 10^2$  до  $25 \cdot 10^2$  Па.

18. По данным сорбции углекислого газа на угле построить изотерму адсорбции и определить константы изотермы адсорбции Фрейндлиха:

Равновесное давление						
$P \cdot 10^{-2}$ , Па .....	5,0	10,0	30,0	50,0	75,0	100,0
Величина сорбции						
$\Gamma \cdot 10^3$ , кг/кг.....	30,	5,5	16,0	23,0	31,0	35,0.

19. При изучении реакций обмена ионов  $Mg^{2+}$  из чернозема с ионами  $Ca^{2+}$  из внесенных минеральных удобрений получены следующие результаты:

Концентрация ионов в растворе		Количество сорбированных катионов	
$C \cdot 10^3$ , кмоль/м <sup>3</sup>		$\Gamma \cdot 10^5$ , кмоль/кг	
$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$
2,41	4,75	8,12	42,88
2,25	5,00	7,70	43,30
2,00	5,10	6,90	44,10
1,84	5,50	6,10	44,90
1,53	5,87	4,54	46,46
1,37	5,99	4,12	46,88

Графическим методом определить константу уравнения Никольского.

20. Определить константу уравнения Никольского  $K$ , используя экспериментальные данные реакций обмена ионов Са из почвы на ионы Na из раствора натриевой соли.

Концентрация ионов в растворе	$Na^+$ ...	3,26	6,60	13,80	21,25	38,41	65,19
$C \cdot 10^3$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$Ca^{2+}$	37,84	36,72	34,62	31,87	26,16	17,10
Количество сорбированных ионов	$Na^+$	0,28	0,60	1,20	1,89	3,18	7,62
$\Gamma \cdot 10^5$ , кмоль/кг	$Ca^{2+}$	39,72	39,56	39,40	38,93	38,68	37,40

21. Пользуясь экспериментальными данными реакций обмена ионов  $Na^+$  из раствора натриевой соли на ионы  $Mg^{2+}$  из почвы, определить графически константу уравнения Никольского:

Концентрация ионов в растворе		Количество сорбированных ионов	
$C \cdot 10^3$ , кмоль/м <sup>3</sup>		на почве $\Gamma \cdot 10^5$ , кмоль/кг	
Na	Mg	Na	Mg
13,82	41,92	1,16	25,40
21,25	38,30	1,89	26,13

38,19	31,90	3,62	27,20
65,0	21,14	8,01	29,32
79,25	14,73	11,66	32,84

22. Используя экспериментальные данные адсорбции анилина из его водного раствора на угле, определить графически константы уравнения Лэнгмюра и построить изотерму адсорбции для следующих концентраций:

Концентрация раствора анилина $c \cdot 10^4$ , кмоль/м <sup>3</sup> .....	1,0	4,0	7,5	12,5	17,5
Величина сорбции $A \cdot 10^9$ , кмоль/м <sup>2</sup> .....	0,3	0,58	0,70	0,87	0,92

23. По экспериментальным данным построить кривую адсорбции углекислого газа на цеолите при 293 К и с помощью графического метода определить константы уравнения Лэнгмюра:

Равновесное давление $P \cdot 10^{-2}$ , Па .....	1,0	5,0	10,0	30,0	75,0	100,0	200,0
Величина адсорбции $A \cdot 10^3$ , кг/кг .....	35,0	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0	188,0

24. Используя уравнение Лэнгмюра, вычислить величину адсорбции азота на цеолите при давлении  $p=2,8 \cdot 10^2$ , если  $A_\infty=38,9 \cdot 10^{-3}$  кг/кг, а  $k=0,156 \cdot 10^{-2}$ .

25. Найти площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое анилина на поверхности его водного раствора, если предельная адсорбция  $A_\infty=6,0 \cdot 10^{-9}$  кмоль/м<sup>2</sup>.

26. По экспериментальным данным адсорбции углекислого газа на активированном угле, найти константы уравнения Лэнгмюра, пользуясь которыми рассчитать и построить изотерму адсорбции:

Равновесное давление $P \cdot 10^{-2}$ , Па .....	9,9	49,7	99,8	200,0	297,0	398,5
Величина адсорбции $\Gamma \cdot 10^3$ , кг/кг .....	32,0	70,0	91,0	102,0	107,3	108,0.

27. По константам уравнения Лэнгмюра  $A_\infty=182 \cdot 10^{-3}$  и  $k=0,1 \cdot 10^{-2}$  рассчитать и построить изотерму адсорбции углекислого газа на активированном угле в пределах следующих равновесных давлений газа:  $10 \cdot 10^2 - 400 \cdot 10^2$  Н/м.

28. Построить кривую адсорбции углекислого газа на активированном угле при 231 К и определить константы эмпирического уравнения Фрейндлиха, пользуясь следующими экспериментальными данными:

Равновесное давление $P \cdot 10^{-2}$ , Па .....	10,0	44,8	100,0	144,0	250,0	452,0
Величина адсорбции $A \cdot 10^3$ , кг/кг .....	32,3	66,7	96,2	117,2	145,0	177,0.

29. Используя константы эмпирического уравнения Фрейндлиха  $k=1,6 \cdot 10^{-3}$  и  $1/n=0,48$ , построить кривую адсорбции углекислого газа на активированном угле при 271 К в интервале давлений от  $2 \cdot 10^2$  до  $30 \cdot 10^2$  Па.

**30.** Определить постоянные эмпирического уравнения Фрейндлиха, используя следующие данные для адсорбции при 231К углекислого газа на угле из коксовой скорлупы:

$P \cdot 10^{-3}$ , Па	1,000	4,480	10,000	14,40	25,0	45,2
$A \cdot 10^2$ , кг/кг	3,23	6,67	9,62	11,72	14,5	17,7.

**31.** Вычислите площадь поверхности катализатора, если для образования монослоя на нем должно адсорбироваться  $103 \text{ см}^3/\text{г}$  азота (объем приведен к 760 мм рт.ст. и  $0^\circ\text{C}$ ). Адсорбция измеряется при температуре  $195^\circ \text{C}$ . Эффективная площадь, занимаемая молекулой азота при этой температуре, равна  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

**32.** Площадь поверхности 1 г активированного угля равна  $1000 \text{ м}^2$ . Какое количество аммиака может адсорбироваться на поверхности 45 г угля при  $45^\circ\text{C}$  и 1 атм, если принять в качестве предельного случая полное покрытие поверхности? Диаметр молекулы аммиака равен  $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Принимается, что молекулы касаются друг друга так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.

**33.** Ниже представлены данные по хемосорбции водорода на порошке меди при  $25^\circ\text{C}$ . Подтвердите, что они подчиняются изотерме Лэнгмюра. Затем найдите значение  $K$  для адсорбционного равновесия и адсорбционный объем, соответствующий полному покрытию.

$P$ , мм рт ст	0,19	0,97	1,90	4,05	7,5	11,95
$V_a$ , $\text{см}^3$	0,042	0,163	0,221	0,321	0,411	0,471.

**34.** Определите, какая изотерма – Лэнгмюра или Фрейндлиха – лучше соответствует данным для адсорбции метана на 10 г сажи при  $0^\circ\text{C}$ , приведенным ниже:

$P$ , мм рт ст	100	200	300	400
$V_a$ , $\text{см}^3$	97,5	144	182	214.

## Глава 6. Электрокинетические явления в дисперсных системах

Электрокинетические явления, наблюдаемые в дисперсных системах, представляют собой либо относительное смещение фаз под действием внешнего электрического поля (электроосмос, электрофорез), либо возникновение разности потенциалов в направлении относительного движения фаз, вызываемого гидродинамическими силами (потенциал течения, потенциал седиментации).

Электроосмос и электрофорез были обнаружены в 1808г. Ф.Ф. Рейсом, потенциал течения — в 1859г. Г. Квинке, потенциал седиментации — в 1878г. Е. Дорном.

### Электроосмос

Электроосмосом называется движение жидкости (дисперсионной среды) относительно неподвижной дисперсной фазы (капиллярно-пористых материалов, диафрагм) под действием внешнего электрического поля.

Электроосмос можно наблюдать в наполненной жидкостью U-образной трубке, в нижней части которой находится пористый материал (рис.1.).

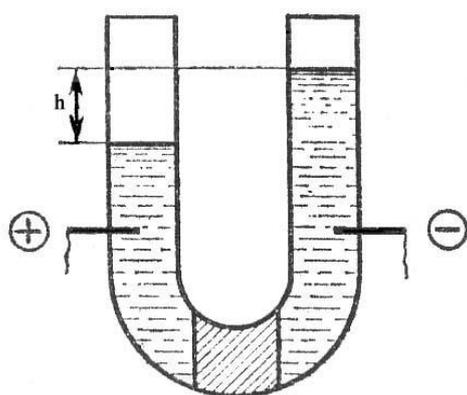


Рис.1. Схема опыта для наблюдения электроосмоса

При прохождении тока наблюдается перенос жидкости из одного колена в другое и устанавливается постоянная разность уровней жидкости. Движение жидкости к одному из электродов происходит благодаря наличию ДЭС на поверхности раздела пористый материал – жидкость. На рис.2. представлена схема строения ДЭС в одном из капилляров пористого материала. При действии внешнего поля слой жидкости, включающий ионы диффузного слоя, смещается в сторону противоположно заряженного электрода. Движение заряженного слоя передается соседним слоям незаряженной жидкости за счет внутреннего трения.

Движение жидкости, вызываемое ионами диффузного слоя, происходит не на границе раздела фаз, а на некотором расстоянии  $\Delta$  от поверхности твердого тела, по так называемой поверхности скольжения.

Теория электроосмоса была разработана Г. Гельмгольцем и позднее развита в работах Ж. Перена, М. Смолуховского и др.

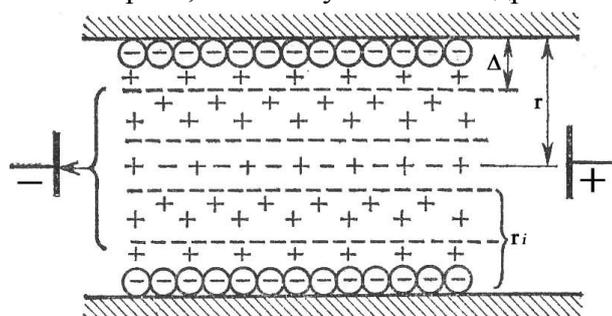


Рис.2. Двойной электрический слой в капилляре диафрагмы

В теории электроосмоса скорость движения жидкости в плоских капиллярах большой протяженности при стационарном режиме течения определяется из равенства электрической силы  $F_{эл}$ , действующей на тонкий слой жидкости, и силы внутреннего трения  $F_{тр}$ :

$$F_{эл} = E\rho dx, E_{тр} = \eta \frac{d^2u}{dx^2} dx, \quad (1)$$

где  $E$  – напряженность поля;  $\rho$  - объемная плотность заряда;  $\eta$  - вязкость жидкости;  $u$  – линейная скорость движения;  $dx$  – толщина слоя жидкости (при  $S = 1$ ).

Допуская, что внешнее электрическое поле не изменяет равновесного заряда и распределение потенциала в ДЭС в направлении, перпендикулярном к границе скольжения, и, подставляя  $\rho$  из уравнения Пуассона, получают следующее уравнение:

$$-E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \eta \frac{d^2u}{dx^2}; \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  - электрическая константа, равная  $8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м.

Интегрируя дважды уравнение (2) при граничных условиях  $x=-\infty$ ,  $x=x$  и  $x=\infty$ ,  $x=\Delta$ , получают следующее выражение для скорости электроосмоса:

$$u = \frac{E\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta}, \quad (3)$$

где  $\zeta$  - электрокинетический потенциал.

В работах Смолуховского показано, что уравнение (3) применимо для капиллярной системы произвольного сечения, если радиус капилляров велик по сравнению с толщиной ДЭС.

Для практического применения более удобно уравнение, в которое входят величины, измеряемые непосредственно в опыте.

Так, выразив линейную скорость  $u$  через объемную  $v$ , а  $E$  через силу тока, получают:

$$u = \frac{v}{\pi \cdot r^2}, \quad (4)$$

$$E = \frac{U}{l} = \frac{IR}{l} = \frac{I}{\kappa_v \cdot \pi r^2}. \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5)  $r$  и  $l$  - радиус и длина капилляра;  $I$  - сила тока;  $\kappa_v$  - удельная электрическая проводимость жидкости;  $R$  - сопротивление.

С учетом уравнений (3)—(5)

$$\zeta = \frac{v\eta\kappa_v}{I\varepsilon_0\varepsilon}. \quad (6)$$

Все величины в уравнении (6) определяют экспериментально; в уравнение не входят размеры капилляра, что позволяет измерить объемную скорость течения жидкости не через единственный капилляр, а через систему капилляров, т.е. пористую диафрагму.

Входящие в уравнение (6) вязкость жидкости  $\eta$ , диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  и удельную электрическую проводимость  $\kappa_v$  измеряют в жидкости вне диафрагмы. Это вносит некоторые ошибки при расчете  $\zeta$  по уравнению (6), т.к. внутри диафрагмы в тонком слое жидкости у поверхности эти величины могут иметь другие значения.

Особенно заметна ошибка при расчете  $\zeta$ -потенциала, если не учитывать увеличение электрической проводимости жидкости в тонких капиллярах диафрагмы по сравнению с жидкостью вне диафрагмы, вызываемое повышением концентрации ионов около поверхности (в пределах ДЭС).

Добавочная удельная электрическая проводимость жидкости в капиллярной системе по сравнению с жидкостью вне ее называется *поверхностной проводимостью*  $\kappa_s$ .

Поверхностная проводимость  $\kappa_s$  является одной из характеристик поверхности раздела, которую надо учитывать при расчете электрокинетического потенциала  $\zeta$  и при выборе оптимального режима ряда технологических процессов, например при проведении электродиализа, определении пористости грунтов и т.д.

При расчете величины  $\zeta$  поверхностная проводимость учитывается путем введения в уравнение (6) коэффициента эффективности диафрагмы  $\alpha$ :

$$\zeta_s = \zeta_v \alpha \quad (7)$$

где

$$\alpha = \frac{\kappa_v + \kappa_s}{\kappa_v} \quad (8)$$

Важной характеристикой является также коэффициент структурного сопротивления диафрагмы  $\beta$ , показывающий, во сколько раз уменьшается электрическая проводимость диафрагмы в исследуемом растворе  $R_a$  и в концентрированном (контрольном) растворе электролита  $R_a^0$ , в котором  $\kappa_s^0 \cong \kappa_v^0$ , поскольку в этом растворе  $\kappa_s^0 \ll \kappa_v^0$ . В качестве контрольного раствора обычно применяют КС1.

Поправка, учитывающая поверхностную проводимость, особенно существенна для тонкопористых капиллярных систем. Так, если радиус капилляра значительно больше толщины ДЭС, жидкость, текущая через капилляр, имеет электрическую проводимость, близкую величине  $\kappa_v$ . Если же радиус капилляра и толщина ДЭС примерно одинаковы, электрическая проводимость жидкости в капилляре больше  $\kappa_v$ ; в этом случае необходимо вводить поправку на поверхностную проводимость.

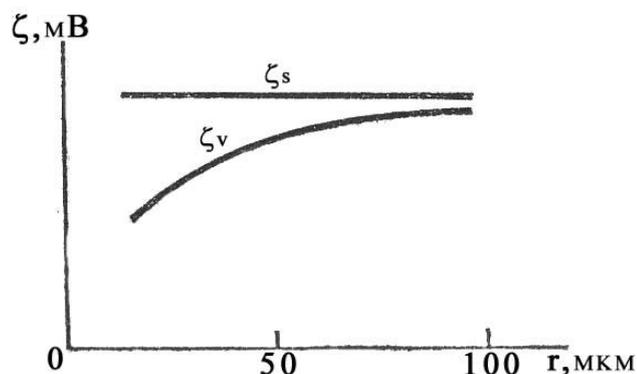


Рис.3. Влияние поверхностной проводимости на  $\zeta$ -потенциал в капиллярных системах разной пористости.

Из рис.3 видно, что электрокинетический потенциал с поправкой, учитывающей поверхностную проводимость, не зависит от размеров капилляра, что следует из уравнения (6);  $\zeta$ , вычисленный без учета поправки, зависит от радиуса капилляра и особенно сильно отличается от  $\zeta_s$  в областях малых радиусов.

Электроосмос применяется для определения знака и величины электрокинетического потенциала, а также для высушивания пористых материалов.

## Электрофорез

Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля

Экспериментально электрофорез обнаруживается по выделению дисперсной фазы на одном из электродов или в приэлектродном пространстве, по смещению границы раздела коллоидная система — дисперсионная среда к одному из электродов (макроэлектрофорез), а также путем наблюдения за перемещением отдельных частиц с помощью микроскопа (микроэлектрофорез)

В теории электрофореза, разработанной Смолуховским, Хюккелем и другими авторами, движение частицы в электрическом поле рассматривается как результат действия на ее поверхностный заряд электрической силы  $F_1$  и силы сопротивления среды  $F_2$

В стационарных условиях, т.е. когда  $F_1+F_2=0$  и при  $\chi a \gg 1$  (где  $\chi$ -параметр Дебая;  $a$ — радиус частицы), для скорости электрофореза получено уравнение

$$u = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 E}{\eta}; \quad (9)$$

при  $\chi a \ll 1$

$$u = \frac{2\zeta \varepsilon \varepsilon_0 E}{3\eta} \quad (10)$$

В результате дальнейшего исследования электрофореза было обнаружено, что многие экспериментальные факты не укладываются в рамки теории Смолуховского. Так, оказалось, что в ряде случаев скорость электрофореза зависит от размера частиц и концентрации электролита.

Наблюдаемое несоответствие теории и эксперимента получило объяснение в работах Дж. Овербека, Д. Генри, С.С. Духнна и др., в которых было показано, что наряду с силами  $F_1$  и  $F_2$ , рассматриваемыми в теории Смолуховского, на скорость электрофореза влияют также силы  $F_3$  и  $F_4$ , вызывающие электрофоретическое торможение и эффект релаксации соответственно.

Сила  $F_3$  возникает в результате воздействия внешнего электрического поля на ионы диффузного слоя, приводящего к увлечению жидкости вблизи поверхности частицы в направлении, противоположном направлению действия силы  $F_1$ . Образующийся при этом гидродинамический поток снижает скорость электрофореза частицы. Сила  $F_4$  возникает в результате поляризации, т.е. нарушения симметричного строения ДЭС при действии внешнего электрического поля, и проявляется в изменении скорости движения частицы. Так, если вне электрического поля ДЭС имеет симметричное строение, то во внешнем поле у противоположных полюсов поляризованной частицы накапливаются поляризационные заряды противоположного знака - мицелла приобретает свойства диполя. Эффект релаксации заключается в действии электрического поля поляризационных зарядов на поверхностный заряд частицы и ионы внешней обкладки ДЭС.

В стационарных условиях, когда  $F_1+F_2+F_3=0$ , было получено следующее выражение для скорости электрофореза

$$u = \frac{2\zeta \varepsilon \varepsilon_0 E}{3\eta} f(\chi a). \quad (11)$$

Зная концентрацию электролита, размер и форму частиц, можно рассчитать параметр  $\chi a$  и скорость электрофореза. Значение функции  $f(\chi a)$  в зависимости от величины  $\chi a$  для непроводящих сферических частиц в проводящей среде меняется от 1 до 1,5 (табл. 1)

Таблица 1 Зависимость функции  $f$  от  $\chi a$

$\chi a$	f
0,1	1,0005
0,3	1,0040
1,0	1,0267
3,0	1,1005
5,0	1,1630
10,0	1,2500
20,0	1,3400
50,0	1,4200
100,0	1,4580

Если толщина ДЭС мала по сравнению с размером частицы, т.е.  $\chi a \gg 1$ ,  $f \rightarrow 1.5$ , уравнение превращается в формулу (3), предложенную Смолуховским; если  $\chi a \ll 1$ , то  $f \rightarrow 1$  и справедливо уравнение (10). Для промежуточных значений  $\chi a$  следует пользоваться уравнением (11), беря значение функции  $f$  из табл. 1.

Влияние поляризационной силы  $F_4$  на скорость электрофореза количественно рассматривается в работах Генри, Овербека, Буса и Духина. Поправка, учитывающая эффект релаксации, вводится в уравнение (11) в виде некоторой функции  $f$ , зависящей от поверхностной проводимости, параметра  $\chi a$  и величины электрокинетического потенциала.

Исследования показывают, что при  $\chi a \ll 1$  (толстый ДЭС),  $\chi a \gg 1$  (тонкий ДЭС), а также в случае слабозаряженных частиц поправкой на электрическую релаксацию можно пренебречь.

Для сравнения способности к электрофорезу различных дисперсных систем пользуются электрофоретической подвижностью — линейной скоростью движения частиц при единичной напряженности электрического поля:

$$u_{эф} = \frac{2\zeta \varepsilon \varepsilon_0 E}{3\eta} f(\chi a). \quad (12)$$

Электрофорез широко применяют в практике для получения электрофоретических покрытий и электрокоагуляции суспензий.

## Потенциалы течения и седиментации

При течении жидкости через пористую диафрагму под влиянием приложенного давления по длине диафрагмы возникает разность потенциалов, называемая *потенциалом течения*. Это явление обусловлено наличием ДЭС на поверхности раздела фаз. При продавливании жидкости через пористую диафрагму происходит деформация ДЭС и ионы диффузного слоя смещаются в направлении потока жидкости. В результате движения зарядов вдоль поверхности возникает поверхностный ток и разность потенциалов на концах капилляров диафрагмы; эта разность потенциалов, в свою очередь, приводит к появлению тока проводимости в обратном направлении.

Разность потенциалов возрастает до установления равенства этих токов и в стационарных условиях становится постоянной.

Потенциал течения выражается следующим уравнением:

$$U_{теч} = \frac{\zeta \cdot P \varepsilon \varepsilon_0}{\eta \kappa_v \alpha}, \quad (13)$$

где  $P$  - давление, вызывающее течение жидкости.

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

Связь между потенциалом седиментации и электрокинетическим потенциалом можно установить из уравнения (13), заменив давление  $P$  силой тяжести  $F_g$ , вызывающей седиментацию частиц.

Сила тяжести

$$F_g = \varphi(\rho - \rho_0)g, \quad (14)$$

где  $\varphi$  — объемная доля дисперсной фазы, для сферических частиц радиуса  $a$  равная  $\varphi = \frac{4}{3}\pi a^3 n$ ; где  $n$  — число частиц в единице объема;  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $g$  — ускорение свободного падения:

$$U_{сед} = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta \chi_v} \quad (15)$$

## Примеры решения задач

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

$d \times 10^6, м$	$\nu \times 10^8, м^3/с$	$\kappa_s \times 10^2, Ом^{-1} м^{-1}$
2	1,2	1,65
6	1,4	1,07
15	1,6	0,67
30	1,8	0,27
75	1,9	0,120
100	2,0	0

*Решение.* По формуле (8) рассчитывают коэффициент эффективности диафрагмы  $\alpha$  при различном диаметре пор.

Затем по формулам (6) и (7) рассчитывают  $\zeta$ -потенциал без учета поверхностной проводимости и с учетом ее. Полученные данные записывают в табл. 2.

Таблица 2. Результаты расчета  $\zeta$ -потенциала

$d \times 10^6, м$	$\alpha$	$\zeta \times 10^3, В$	
		без учета $\kappa_s$	с учетом $\kappa_s$
2	1,66	34,8	57,8
6	1,43	40,6	58,1
15	1,27	46,4	58,9
30	1,11	52,2	58,0
75	1,05	55,1	58,0
100	1	58,0	58,0

Строят график зависимости  $\zeta$  от диаметра пор без учета поверхностной проводимости и с учетом ее.

2. Рассчитать  $\zeta$ -потенциал кварцевой диафрагмы в растворе хлорида натрия без учета поверхностной проводимости и с учетом ее и построить график зависимости  $\zeta$ -потенциала от концентрации электролита по следующим данным:

$c \times 10^{-3}, моль/м^3$	$\chi_v \times 10^2, Ом^{-1} м^{-1}$	$U_{теч} \times 10^3, В$	$\alpha$
0,03	2,0	5,05	3,25
0,1	4,12	4,25	1,5
0,3	4,48	3,5	1,3
1,0	12,0	3,3	1,05

*Решение.* По формулам (6) и (7) рассчитывают  $\zeta$ -потенциал без учета и с учетом поверхностной проводимости. Результаты расчета записывают в табл. 3.

Таблица 3. Результаты расчета  $\zeta$ -потенциала

$c \times 10^{-3}, \text{моль/м}^3$	$\zeta \times 10^3, \text{В}$	
	без учета $\kappa_s$	с учетом $\kappa_s$
0,03	1,38	4,5
0,1	1,27	1,9
0,3	1,05	1,0
1,0	1,36	1,05

По данным табл. 3 строят график зависимости  $\zeta$  от  $c$ .

**3.** Построить график зависимости потенциала течения от давления для кварцевой диафрагмы в растворе хлорида натрия по следующим данным;  $P$  (Па) равно

а)  $7,5 \times 10^3$ , б)  $15 \times 10^3$ , в)  $22,5 \times 10^3$ , г)  $30 \times 10^3$ , д)  $37,5 \times 10^3$ ;  $\zeta = 60 \times 10^{-3} \text{В}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\kappa_s = 2,0 \times 10^{-2} \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$ ;  $\alpha = 1,5$ .

*Решение.* По уравнению (13) рассчитывают потенциал течения при заданных давлениях  $P$ ; полученные данные записывают в табл.4 и строят график зависимости  $U_{\text{теч}}$  от  $P$ .

Таблица 4. Результаты расчета потенциала течения.

$P, \text{Па}$	$7,5 \times 10^3$	$15 \times 10^3$	$22,5 \times 10^3$	$30 \times 10^3$	$37,5 \times 10^3$
$U_{\text{теч}} \times 10^3, \text{В}$	10,7	21,4	32,1	42,9	53,6

**4.** Рассчитать потенциал седиментации частиц карбоната бария в водном растворе хлорида натрия, если известно, что  $\varphi = 0,2$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\zeta = 40 \times 10^{-3} \text{В}$ ;  $\rho - \rho_0 = 2,1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\kappa_v = 1 \times 10^{-2} \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$ .

*Решение.* Потенциал седиментации находят по уравнению (15)

$$U_{\text{теч}} = \frac{40 \cdot 10^{-3} \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times 81 \times 2,1 \cdot 10^3 \times 9,8}{1 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^{-2}} = 59 \cdot 10^{-3} \text{ В}$$

**5.** Рассчитать скорость электрофореза частиц кварца в воде с учетом электрофоретического торможения по следующим данным:  $\zeta = 25 \times 10^{-3} \text{ В}$ ;  $E = 3,6 \times 10^2 \text{ В/м}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $a = 2 \times 10^{-8} \text{ м}$ ;  $\chi = 1,5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ .

*Решение.* В табл. 1 находят значение функции  $f(\chi a)$ ; по уравнению (11) рассчитывают скорость электрофореза:

$$u = \frac{2 \times 25 \cdot 10^{-3} \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times 81 \cdot 3,6 \cdot 10^2 \times 1,1}{3 \cdot 10^{-3}} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$$

## Задачи для самостоятельного решения

**1.** Вычислить  $\zeta$ -потенциал с учетом поверхностной проводимости на границе раздела кварцевая диафрагма — раствор хлорида калия и построить график зависимости  $\zeta$  от концентрации электролита по следующим данным:

$c \times 10^{-3}, \text{моль/м}^3$	$\kappa_v \times 10^2, \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$	$U_{\text{теч}} \times 10^3, \text{В}$	$\alpha$
0,05	1,0	10,1	3,25
0,1	2,06	8,5	1,5
0,5	2,24	7,0	1,3
1,0	6,0	3,1	1,05

2. Рассчитать  $\zeta$ -потенциал и построить график зависимости от диаметра пор кварцевой диафрагмы в растворе хлорида калия без учета поверхностной проводимости и с учетом ее по следующим данным:

$d \times 10^6, \text{м}$	$v \times 10^8, \text{м}^3/\text{с}$	$\kappa_s \times 10^2, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
3	1,2	3,22
10	1,5	2,25
25	2,0	1,32
50	2,8	0,52
100	3,5	0,12
150	3,6	0,075

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

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

$d \times 10^6, \text{м}$	$v \times 10^8, \text{м}^3/\text{с}$	$\kappa_s \times 10^2, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
3,0	1,2	3,1
35,0	2,4	2,08
70,0	3,4	1,08
150	3,7	1,01

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

4. Рассчитать  $\zeta$ -потенциал корундовой диафрагмы в растворе хлорида натрия и построить график зависимости  $\zeta$ -потенциала от диаметра пор диафрагмы по следующим данным:

$d \times 10^6, \text{м}$	$v \times 10^8, \text{м}^3/\text{с}$	$\kappa_s \times 10^2, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
7	2,8	1,48
10	3,2	1,3
15	3,6	1,15
25	3,9	1,05
50	4,0	1,02

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

5. Рассчитать  $\zeta$ -потенциал керамической диафрагмы в растворе хлорида натрия и построить график зависимости  $\zeta$  от диаметра пор диафрагмы по следующим данным:

$d \times 10^6, \text{м}$	$v \times 10^8, \text{м}^3/\text{с}$	$\kappa_s \times 10^2, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
5	13	2,93
10	15	2,50
30	22	1,71
50	28	1,34
70	31	1,23
100	35	1,08
130	36	1,06

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

6. Рассчитать  $\zeta$ -потенциал и построить график зависимости  $\zeta$  от диаметра пор корундовой диафрагмы в растворе хлорида калия без учета и с учетом поверхностной проводимости по следующим данным:

$d \times 10^6, \text{м}$	$v \times 10^8, \text{м}^3/\text{с}$	$\kappa_s \times 10^2, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
3,0	2,0	1,6
10,0	3,2	0,48
25,0	3,9	0,08
75,0	4,0	0,03

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

7. Рассчитать  $\zeta$ -потенциал с учетом и без учета поверхностной проводимости и построить график зависимости  $\zeta$  от диаметра пор керамической диафрагмы в растворе хлорида натрия по следующим данным:

$d \times 10^6, \text{м}$	$v \times 10^8, \text{м}^3/\text{с}$	$\kappa_s \times 10^2, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
5	1,3	2,9
15	1,5	2,4
25	2,0	1,9
40	2,5	1,5
60	3,0	1,25
100	3,5	1,08

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

8. Построить график зависимости потенциала течения от давления для кварцевой диафрагмы в растворе хлорида калия по следующим данным:  $P$  (Па) равно а)  $5 \times 10^3$ , б)  $10 \times 10^3$ , в)  $15 \times 10^3$ , г)  $20 \times 10^3$ , д)  $25 \times 10^3$ ;  $\zeta = 8 \times 10^{-2} \text{В}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\kappa_v = 2,1 \times 10^{-2} \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ;  $\alpha = 1,2$ .

9. Рассчитать скорость электрофореза частиц оксида алюминия в воде с учетом электрофоретического торможения по следующим данным:  $\zeta = 20 \times 10^{-3} \text{В}$ ;  $E = 5 \times 10^2 \text{В/м}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\alpha = 5 \times 10^{-7} \text{м}$ ;  $\chi = 1 \times 10^7 \text{м}^{-1}$ .

10. Рассчитать скорость электрофореза частиц оксида алюминия в метаноле с учетом электрофоретического торможения по следующим данным:  $\zeta = 30 \times 10^{-3} \text{В}$ ;  $E = 8 \times 10^2 \text{В/м}$ ;  $\varepsilon = 33$ ;  $\eta = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\alpha = 1,5 \times 10^{-8} \text{м}$ ;  $\chi = 2 \times 10^8 \text{м}^{-1}$ .

11. Найти  $\zeta$ - потенциал для суспензии кварца в воде. При электрофорезе частицы перемещаются к аноду; смещение границы составило  $5 \cdot 10^{-2} \text{м}$  за  $180 \text{с}$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $E = 10 \times 10^2 \text{В/м}$ ;  $\varepsilon = 81$ .

12. Рассчитать потенциал течения через диафрагму из частиц карбоната кальция в водном растворе хлорида натрия, если известно, что скорость электрофореза частиц карбоната в том же растворе без учета электрофоретического торможения равна  $10 \times 10^{-6} \text{м/с}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $E = 2 \times 10^2 \text{В/м}$ ;  $a = 3 \times 10^{-7} \text{м}$ ;  $\chi = 1,5 \times 10^7 \text{м}^{-1}$ ;  $P = 5 \times 10^3 \text{Па}$ ;  $\kappa_v = 2,5 \times 10^{-2} \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ;  $\alpha = 1,2$ .

13. Рассчитать электрофоретическую подвижность частиц карбоната стронция в воде, если  $\zeta$ -потенциал, рассчитанный по скорости электрофореза без учета электрофоретического торможения, равен  $50 \times 10^{-3} \text{В}$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $E = 4 \times 10^2 \text{В/м}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\chi = 1,5 \times 10^8 \text{м}^{-1}$ ;  $a = 2 \times 10^{-8} \text{м}$ .

14. Рассчитать скорость электроосмоса раствора хлорида калия через корундовую диафрагму, если известно, что  $\zeta$ -потенциал, рассчитанный по скорости электрофореза частиц корунда в том же растворе без учета электрофоретического торможения, равен  $35 \times 10^{-3} \text{В}$ ;  $\eta = 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $E = 2 \times 10^2 \text{В/м}$ ;  $I = 2 \times 10^{-2} \text{А}$ ;  $\kappa_v = 2 \times 10^{-2} \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ;  $\alpha = 1,1$ ;  $\chi a = 3$ .

15. Вычислить  $\zeta$ -потенциал, если известно, что потенциал течения, определенный при продавливании раствора хлорида калия через корундовую диафрагму под давлением  $20 \times 10^3 \text{ Па}$ , равен  $22,5 \times 10^{-3} \text{ В}$ . Удельная проводимость раствора  $\kappa_v = 1,37 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , коэффициент эффективности диафрагмы  $\alpha = 1,8$ ; вязкость раствора  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ;  $\varepsilon = 81$ .

16. Вычислить электрофоретическую подвижность частиц оксида железа по следующим данным; скорость электроосмоса через диафрагму из таких же частиц в том же растворе  $v = 2 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $\kappa_v = 1,2 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ;  $\kappa_s = 2 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ;  $I = 1,6 \times 10^{-2} \text{ А}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

17. Найти величину  $\zeta$ -потенциала на границе керамический фильтр-водный раствор КС1, если при продавливании раствора под давлением  $13,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$  потенциал течения равнялся  $2 \cdot 10^3 \text{ В}$ . Удельная электропроводность среды  $\kappa = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ ; вязкость  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ;  $\varepsilon = 81$ .

18. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора КС1 через мембрану из полистирола его объемная скорость будет равна  $5,5 \cdot 10^{10} \text{ м}^3/\text{с}$ ? Удельная электропроводность среды  $\kappa = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ;  $\varepsilon = 81$ .

19. Вычислить  $\zeta$ -потенциал на границе кварц-водный раствор КС1, если в процессе электроосмоса получены следующие данные: сила тока  $I = 2 \cdot 10^{-3} \text{ А}$ , время переноса  $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$  раствора равно 11 с; удельная электропроводность среды  $\kappa = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ;  $\varepsilon = 81$ .

20. Вычислить скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури в воде, если  $\zeta$ -потенциал равен 58 мВ,  $E = 500 \text{ В/м}$ ; вязкость среды  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ;  $\varepsilon = 81$ .

21. Рассчитать электрофоретическую подвижность частиц корунда в воде, если известно, что скорость электроосмоса через корундовую диафрагму в том же растворе составляет  $2 \times 10^8 \text{ м}^3/\text{с}$ , удельная электрическая проводимость раствора  $\kappa_v = 1,2 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , поверхностная проводимость диафрагмы  $\kappa_s = 2 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ; вязкость раствора  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ; сила тока при электроосмосе  $I = 4,5 \times 10^{-2} \text{ А}$ ;  $\varepsilon = 81$ .

22. Рассчитать потенциал седиментации частиц оксида алюминия в водном растворе хлорида калия по следующим данным:  $\varphi = 0,1$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\zeta = 50 \times 10^{-3} \text{ В}$ ;  $\rho - \rho_0 = 3 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ;  $\kappa_v = 1 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ .

23. Рассчитать потенциал течения и построить график его зависимости от концентрации электролита по следующим данным:

$c \cdot 10^{-3}, \text{ моль/м}^3$	0	0,1	0,5	1,0
$\kappa_v \cdot 10^3, \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$	2,13	20,6	79,4	154,0
$\zeta \cdot 10^3, \text{ В}$	90,0	78,0	66,0	44,0

$$\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}; P = 5 \cdot 10^3 \text{ Па}; \varepsilon = 81; \alpha = 1,0.$$

24. Под каким давлением должен продавливаться раствор хлорида калия через керамическую диафрагму, чтобы потенциал течения  $U_{теч}$  составил  $4 \times 10^{-3} \text{ В}$ ;  $\zeta = 30 \times 10^{-3} \text{ В}$ ;  $\kappa_v = 1,3 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ;  $\alpha = 1,5$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

25. Вычислить  $\zeta$ -потенциал по следующим данным: потенциал течения  $U_{теч} = 45 \times 10^{-3} \text{ В}$ ;  $P = 4 \times 10^4 \text{ Па}$ ;  $\alpha = 1,8$ ;  $\kappa_v = 1,5 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ;  $\varepsilon = 81$ ;  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

## Глава 7. Строение мицеллы гидрофобного золя. Коагуляция гидрофобного золя

Гидрофобные дисперсные системы термодинамически неустойчивы, так как частицы дисперсной фазы склонны к агрегации. Их термодинамическая агрегативная неустойчивость обусловлена избытком поверхностной энергии. Поэтому они не могут быть получены самопроизвольным диспергированием как лиофильные системы; для их образования должна быть затрачена внешняя энергия.

Укрупнение частиц дисперсной фазы при потере агрегативной устойчивости достигается в результате изотермической перегонки (растворение мелких и рост крупных частиц в соответствии с уравнением Кельвина) или за счет слипания (слияния) частиц – коагуляции. Наиболее распространен процесс коагуляции.

Гидрофобные дисперсные системы характеризуются кинетической агрегативной устойчивостью, определяемой скоростью процесса коагуляции. Кинетика коагуляции определяется уравнением Смолуховского:

$$V_{\Sigma} = \frac{V_0}{1 + K V_0 \tau} \quad (1)$$

или

$$V_{\Sigma} = \frac{V_0}{1 + \tau/\theta}, \quad (2)$$

где  $V_{\Sigma}$  – суммарное число частиц дисперсной фазы ко времени  $\tau$ ;  $V_0$  – первоначальное число частиц;  $\theta = 1/K V_0$  – время половинной коагуляции;  $K$  – константа скорости коагуляции, равная

$$K = \frac{8kT}{3\eta}. \quad (3)$$

Выражение (2) широко используется для обработки экспериментальных результатов исследования кинетики коагуляции, для чего используют линейную форму уравнения:

$$\frac{1}{V_{\Sigma}} = \frac{1}{V_0} + \frac{\tau}{V_0 \theta}. \quad (4)$$

Коагуляция гидрофобных дисперсных систем может происходить в результате различных внешних воздействий, например при механическом воздействии (ультразвука), действии электрического поля, при нагревании или замораживании системы. Коагуляция гидрофобных золь может быть вызвана также их сильным разбавлением или концентрированием. Наиболее часто коагуляция дисперсных систем происходит при добавлении электролитов. Различают два типа электролитной коагуляции коллоидных систем: 1) нейтрализационную, происходящую в результате снижения поверхностного потенциала частиц; 2) концентрационную, протекающую вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя (потенциал поверхности в этом случае не изменяется).

Нейтрализационная электролитическая коагуляция характерна для коллоидных систем, содержащих слабо заряженные частицы. Концентрационная коагуляция обычно наблюдается в сильно заряженных дисперсных системах.

Введение электролитов снижает высоту потенциального барьера, но при небольших концентрациях электролита энергетический барьер остается достаточно велик и коагуляция не происходит. Агрегация наступает при введении определенного для данной системы количества электролита, соответствующего порогу коагуляции. Порог быстрой коагуляции  $c_k$  определяет количество электролита, необходимое для коагуляции единицы

объёма коллоидной системы при полном исчезновении потенциального барьера  $\Delta E$ . При сохранении небольшого потенциального барьера в системе протекает медленная коагуляция.

При электролитной коагуляции по концентрационному механизму (для сильно заряженных частиц) порок коагуляции  $c_k$  в соответствии с правилом Дерягина-Ландау (обоснование эмпирического правила Шульца-Гарди) обратно пропорционален заряду  $z$  противоионов в шестой степени, т. е.

$$c_k = \frac{const}{z^6}$$

При нейтрализационной коагуляции (при малых потенциалах поверхности  $\phi_0$  частиц) показатель степени  $z$  в уравнении уменьшается до двух (правило Эйлера-Корфа).

Строение коллоидной мицеллы схематически может быть изображено на примере мицеллы иодида серебра:

$\{[(AgI)_n$	$m\Gamma]$	$xK^+\}$	$(m-x)K^+$
Агрегат или кристаллик твердого вещества	Потенциалопределяющие ионы	Ионы адсорбционного слоя	Ионы диффузного слоя

$\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{ядро}}$   
 $\underbrace{\hspace{25em}}_{\text{частица}}$   
 $\underbrace{\hspace{35em}}_{\text{мицелла}}$

## Примеры решения задач

1. Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя, получаемого по реакции при небольшом избытке  $H_2S$ :



*Решение.* Потенциалопределяющими ионами в данном случае могут быть ионы  $SH^-$ , так как в состав агрегата входят ионы серы. Состав адсорбционного слоя могут входить ионы  $H^+$ . Ионы  $H^+$  образуют диффузный слой. Таким образом, схематическое строение мицеллы золя можно выразить следующей формулой:



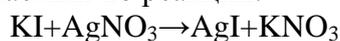
Частица имеет отрицательный заряд, - следовательно, электрофоретическое движение направлено к аноду.

2. Время половинной коагуляции золя иодида серебра при исходном содержании частиц в  $1 \text{ м}^3$ , равно  $3,2 \cdot 10^{14}$ , составляет 11,5 с. Определите константу скорости коагуляции.

*Решение.* Расчет проводим, используя формулу, связывающую константу скорости коагуляции с временем половинной коагуляции:

$$k = \frac{1}{n_0 \tau} = \frac{1}{3,2 \cdot 10^{14} \cdot 11,5} = 2,8 \cdot 10^{-16} \left( \frac{1}{\text{частиц} \cdot \text{с}} \right)$$

3. Золь иодида серебра, получаемый по реакции:



при некотором избытке  $KI$ , коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее?

*Решение.* Структура мицеллы золя таково:



Ионами, образующими диффузный слой, т.е. противоионами, являются катионы  $K^+$ . Следовательно, при сравнении коагулирующего действия необходимо сравнивать заряды катионов вводимого электролита. Так как заряд иона  $Ca^{2+}$  выше заряда иона  $K^+$ , то в соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующее действие  $Ca(CH_3COO)_2$  сильнее.

## Задачи для самостоятельного решения

1. Золь  $AgI$  получен при добавлении 8 мл водного раствора  $KI$  концентрацией 0,05 моль/л к 10 мл водного раствора  $AgNO_3$  концентрацией 0,02 моль/л. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Как заряжена частица золя?

2. Золь гидроксида железа (III) получен при добавлении к 85 мл кипящей дистиллированной воды 15 мл 2%-ного раствора хлорида железа (III). Напишите формулу мицеллы золя  $Fe(OH)_3$ , учитывая, что при образовании частиц гидроксида железа (III) в растворе присутствуют следующие ионы  $Fe^{+3}$ ,  $Cl^-$ . Как заряжены частицы золя?

3. Во сколько раз уменьшится суммарное число частиц  $v_2$  мартовских печей через 1, 10, 100 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц 20 нм, концентрация  $1 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>, плотность частиц 2,2 г/см<sup>3</sup>. Константа быстрой коагуляции, по Смолуховскому, равна  $3 \cdot 10^{-16}$  м<sup>3</sup>/с.

4. При исследовании коагуляции полистирольного латекса получены следующие значения порогов коагуляции:

Электролит	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
Порог коагуляции, моль/л	0,47	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Рассчитайте соотношение порогов коагуляции и сопоставьте его с соотношением, получаемым в соответствии с правилом Дерягина - Ландау.

5. Порог коагуляции отрицательно заряженного гидрозоль  $As_2S_3$  под действием  $KCl$  равен  $4,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л. С помощью правил Шульце - Гарди и Дерягина - Ландау для этого золя рассчитайте пороги коагуляции, вызываемой следующими электролитами:  $K_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $AlCl_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$ .

6. Порог коагуляции положительно заряженного гидрозоль  $Fe(OH)_3$  под действием электролита  $NaCl$  равен 9,25 ммоль/л. С помощью правил Шульце - Гарди и Дерягина - Ландау для этого золя рассчитайте пороги коагуляции, вызываемой следующими электролитами:  $KNO_3$ ,  $BaCl_2$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ .

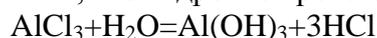
7. Порог коагуляции гидрозоль металлического золота, вызываемой  $NaCl$ , равен 24 ммоль/л, а  $K_2SO_4$  - 11,5 ммоль/л. Используя правила Шульце - Гарди и Дерягина - Ландау, определите знак заряда золя и рассчитайте порог коагуляции для, следующих электролитов;  $CaCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Th(NO_3)_4$ .

8. Напишите схему строения мицелл сульфида цинка, образующихся при получении золя: а) в случае избытка  $ZnSO_4$ ; б) в случае избытка  $(NH_4)_2SO_4$ , по следующей реакции:



9. Напишите схему строения мицеллы сульфата бария, получающегося при взаимодействии хлорида бария с некоторым избытком сульфата натрия.

10. Укажите, к какому электроду должны двигаться частицы гидроксида алюминия, образующиеся при гидролизе. Принять, что гидролиз протекает неполно:



11. В воде содержатся ультрамикроскопические радиоактивные частицы. Для очистки воды от них предложено вводить электролиты: хлорид алюминия или фосфат калия. Предварительно установлено, что частицы при электрофорезе движутся к катоду. Какой электролит следует предпочесть в данном случае?

12. Золь гидроксида железа, получаемый неполным гидролизом хлорида железа (III), коагулируют растворами сульфида натрия, хлорида натрия и хлорида бария. Какой из электролитов окажет наиболее значительное коагулирующее действие?

13. Изучение быстрой коагуляции суспензии каолина, проводимое путем счета частиц с помощью ультрамикроскопа, дало следующие результаты:

Время коагуляции, с	0	105	180	255	335	420
Общее кол-во частиц в $1 \text{ м}^3 \text{ золя} \cdot 10^{-14}$	5,0	3,90	3,18	2,92	2,52	2,00

Рассчитайте по приведенным данным время половинной коагуляции.

14-25. Написать строение мицеллы золя, полученного по реакции. Определить к какому электроду будет двигаться коллоидная частица:

14.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , стабилизированный  $\text{AlCl}_3$ .

15.  $\text{SiO}_2$ , стабилизированный  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

16. Au, стабилизированный  $\text{KAuO}_2$ .

17.  $\text{As}_2\text{S}_3$ , стабилизированный  $\text{H}_2\text{S}$ .

18.  $\text{BaSO}_4$ , стабилизированный  $\text{BaCl}_2$ .

19.  $\text{PbS}$ , стабилизированный  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

20.  $\text{FeS}$ , стабилизированный  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

21.  $\text{CrO}_3$ , стабилизированный  $\text{H}_3\text{CrO}_6$ .

22.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , стабилизированный  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

23. Pt, стабилизированный  $\text{H}_3(\text{PtCl})_6$ .

24.  $\text{BaSO}_4$ , стабилизированный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

25.  $\text{ZnSO}_4$ , стабилизированный  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

26. Время половинной коагуляции тумана минерального масла с удельной поверхностью  $1,5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ , концентрацией 25 мг/л составляет 240 с. Рассчитайте и постройте кривую изменения суммарного числа частиц при коагуляции для следующих интервалов времени: 60, 120, 240, 480 и 600 с. Плотность масла  $0,970 \text{ г/см}^3$ .

27. При изучении оптическим методом кинетики электролитной коагуляции гидрозоля AgJ, стабилизированного ПАВ, получено значение константной скорости быстрой коагуляции, равное  $3,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$  (при 293К). Вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Сравните эту константу с константой, даваемой теорией Смолуховского. Объясните влияние ПАВ на характер коагуляции.

28. По экспериментальным данным время половинной коагуляции гидрозоля составляет 340 с при исходной частичной концентрации частиц  $2,52 \cdot 10^{14} \text{ част/м}^3$ , вязкости

дисперсионной среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , и температуре 293 К. Сделайте вывод, быстрой или медленной является коагуляция, если вязкость среды увеличить в 3 раза.

**29.** Во сколько раз уменьшится суммарное число частиц  $V_{\Sigma}$  дыма мартеновских печей через 1, 10, 100 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц 20 нм, концентрация  $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ , плотность частиц  $2,2 \text{ г/см}^3$ . Константа быстрой коагуляции по Смолуховскому равна  $3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$ .

**30.** Рассчитайте константу быстрой коагуляции золя серы под действием хлорида алюминия, используя следующие экспериментальные данные:

$\tau, \text{ с}$	0	2	4	10
$V_{\Sigma} \cdot 10^{-17}, \text{ част/м}^3$	16,0	0,99	0,50	0,20

**31.** Рассчитайте время половинной коагуляции, используя экспериментальные данные по изменению общего числа частиц при коагуляции ..... дисперсной системы в воде:

$\tau, \text{ с}$	0	7,0	15,0	20,2	28,0
$V_{\Sigma} \cdot 10^{-15}, \text{ част/м}^3$	32,2	24,2	19,9	16,7	14,2

**32.** Проверьте применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлорида калия, используя следующие экспериментальные данные:

$\tau, \text{ с}$	0	0,66	4,25	19,0	43,0
$V_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	29,70	20,90	19,10	14,40	10,70

**33.** Рассчитайте число первичных частиц гидрозоля золота при коагуляции электролитом к моменту времени  $\tau = 150 \text{ с}$ , если первоначальное число частиц в  $1 \text{ м}^3$  составляет  $1,93 \cdot 10^{14}$ , а константа скорости быстрой коагуляции равна  $0,2 \cdot 10^{17} \text{ м}^3/\text{с}$ .

**34.** Рассчитайте константу скорости быстрой коагуляции суспензии каолина в воде по данным кинетики коагуляции, полученным с помощью ультрамикроскопа (при 293 К):

$\tau, \text{ с}$	0	100	175	250	400	500
$V_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	5,0	3,78	3,23	2,86	2,22	1,96

**35.** Рассчитайте константу скорости быстрой коагуляции суспензии глины в воде по данным кинетики коагуляции, полученным с помощью ультрамикроскопа (при 298 К):

$\tau, \text{ с}$	335	510	600	800
$V_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{ част/м}^3$	2,52	1,92	1,75	1,49

## Литература:

1. Захарченко В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Просвещение. 1978 г.
2. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. /Под ред. проф. Фролова Ю. Г./ М.: Химия. 1986 г.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии. /Под ред. Барановой В. И./ М.: Высшая школа. 1989 г.
4. Шутова А. И. Задачник по коллоидной химии. М.: Высшая школа. 1966 г.
5. Захарченко В. Н. Коллоидная химия. М.: Высшая школа. 1989 г.
6. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. С-П.: Химия. 1970 г.