

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учрежде-
ние высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сборник задач

Составитель К. М. Колмаков

Издание пятое, исправленное и дополненное

Пенза
Издательство ПГУ
2017

УДК 544.576

X46

Р е ц е н з е н т

профессор кафедры «Пороха и взрывчатые вещества»
Пензенского артиллерийского инженерного института
к.т.н., профессор ***Н. М. Боклашов***

X46 **Химия поверхностных явлений** : сборник задач / сост.
К. М. Колмаков. – Изд. 5-е, испр. и доп. – Пенза : Изд-во ПГУ,
2017. – 76 с.

Предлагаемый сборник задач предназначен для более глубокого изучения теории студентами медицинских и инженерных специальностей. Материал сборника охватывает основные разделы курса коллоидной химии. В начале каждого раздела дается краткое теоретическое введение, однако пользоваться задачником рекомендуется только после изучения соответствующего теоретического раздела курса.

В сборнике продемонстрировано использование коллоидно-химических методов в различных отраслях химического производства.

Сборник задач разработан в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по специальности 33.05.01 «Фармация» (уровень специалитет), утвержден приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 11 августа 2016 г. N 1037 и федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» (уровень бакалавриат), утвержден приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 21 марта 2016 г. № 246.

Работа подготовлена на кафедре «Химия» Пензенского государственного университета и предназначена для студентов и преподавателей.

УДК 544.576

© ГОУ ВПО «Пензенский государственный университет»,

2017

СОДЕРЖАНИЕ

1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	4
2. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ	12
3. КОАГУЛЯЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ	17
4. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	26
5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	34
6. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	41
7. РАСТВОРЫ ВМС	53
8. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	59
ПРИЛОЖЕНИЕ	73
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	75

1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Коллоидная химия изучает свойства двухфазных и многофазных дисперсных систем, в которых одна из фаз находится в высокодисперсном, т.е. в тонкоизмельченном, состоянии.

Дисперсные системы гетерогенны и обладают сильно развитой поверхностью, поэтому в таких системах большое значение приобретают поверхностные явления.

Степень раздробленности вещества характеризуется величиной удельной поверхности s_0 , которая равна отношению общей поверхности частиц S к объему V вещества, подвергнутого дроблению:

$$s_0 = \frac{S}{V} \quad (1.1)$$

Удельная поверхность – это суммарная поверхность всех частиц вещества, общий объем которых составляет 1 см^3 . Если принять форму частицы в виде куба с ребром 1 см , то удельная поверхность

$$s_0 = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}. \quad (1.2)$$

Для частиц шарообразной формы

$$s_0 = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}, \quad (1.3)$$

где r – радиус шарообразной частицы. По мере раздробления вещества быстро возрастает число частиц, одновременно растет общая и удельная поверхность, а также запас свободной поверхностной энергии в системе.

В соответствии со вторым законом термодинамики в системах, обладающих избытком свободной энергии, могут самопроизвольно протекать процессы, приводящие к понижению запаса этой энергии. Таким самопроизвольным процессом, протекающим на границе раздела двух фаз, является адсорбция.

Адсорбция в широком смысле означает всякое изменение концентрации вещества у поверхности раздела двух фаз. Если концентрация вещества в поверхностном слое возрастает, то адсорбция называется положительной, при уменьшении концентрации – она отрицательна. В раство-

рах адсорбция сопровождается изменением поверхностного натяжения.

Адсорбция на границе «раствор–газ» количественно характеризуется величиной Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{S}, \quad (1.4)$$

где S – площадь слоя, содержащего избыток растворенного вещества в 1 моль.

$1/S$ равно избытку Γ , содержащемуся в 1 см^2 поверхностного слоя (поверхностная концентрация раствора). Поверхностный избыток Γ можно определять по изменению величины поверхностного натяжения в связи с накоплением вещества в поверхностном слое, используя уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (1.5)$$

где c – концентрация вещества, кмоль/м³; R – газовая постоянная, Дж/(кмоль град); T – абсолютная температура; $\frac{d\sigma}{dc}$ – изменение поверхностного натяжения с концентрацией при неизменной поверхности, н/м.

Для приближенных расчетов $\frac{d\sigma}{dc}$ можно заменить на

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}, \quad (1.6)$$

тогда

$$\Gamma = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} \right). \quad (1.7)$$

Из уравнения (1.5) следует, что если $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, то $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция), а при $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция).

При положительной адсорбции концентрация растворенного вещества больше в поверхностном слое, чем в глубине фазы, а $\sigma_2 < \sigma_1$. Вещества, адсорбирующиеся положительно и вызывающие резкое снижение поверхностного натяжения растворителя, называются поверхностно-активными.

Предельное значение поверхностного избытка при максимальном

насыщении растворенным веществом поверхностного слоя обозначают Γ_{∞} . При адсорбции на границе раздела «твердое тело – жидкость» из-за невозможности опытного определения величины поверхностного натяжения количество адсорбированного вещества находят по изменению концентрации раствора. Зависимость количества вещества, адсорбированного 1 г адсорбента, от равновесной концентрации при постоянной температуре выражается эмпирической формулой Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = ac^n, \quad (1.8)$$

где x – количество адсорбированного вещества, г; m – количество адсорбента, г; c – концентрация раствора при достижении равновесия; a и n – постоянные величины, определяемые опытным путем.

Уравнение (1.8) дает хорошие результаты для областей средних значений концентраций адсорбируемых веществ. Постоянная $1/n$ для многих адсорбентов и адсорбируемых веществ колеблется в пределах от 0,1 до 0,5. Константа a зависит от природы адсорбируемого вещества и изменяется в широких пределах. Постоянные a и $1/n$ можно определять графически. Логарифмируя (1.8), получаем уравнение прямой (1.9):

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg c. \quad (1.9)$$

Определив значения x/m при двух концентрациях и построив график в логарифмических координатах, определяют константы a и n (рис. 1.1).

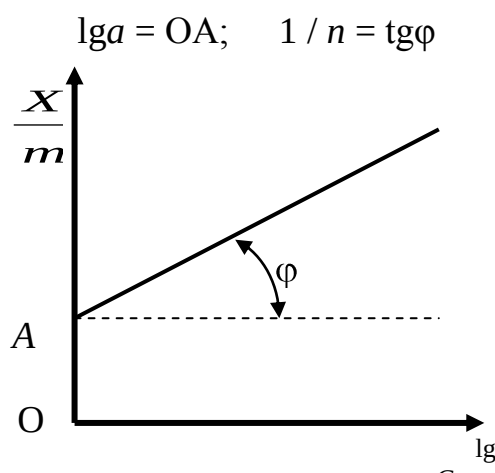


Рис. 1.1 Изотерма адсорбции

Пример 1

Определить суммарную поверхность частиц, если в результате

дробления 1 г серы получили частицы:

- а) кубической формы с длиной ребра, равной 10^{-6} см;
 - б) шарообразной формы с поперечником, равным $2 \cdot 10^{-6}$ см.
- Плотность серы $2,07 \text{ г/см}^3$.

Решение

А) Используем формулу (1.1):

$$s_0 = 6 / l = 6 / 10^{-5} = 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}.$$

1 г серы занимает объем

$$V = m / \rho = 1 / 2,07 = 0,4831 \text{ см}^3.$$

Удельная поверхность s_0 – это поверхность 1 см^3 вещества. Учитывая объем 1 г серы, получим суммарную поверхность частиц:

$$S_{\Sigma} = s_0 \cdot V = 6 \cdot 10^5 \cdot 0,4831 = 2,9 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 29 \text{ м}^2.$$

Б) Для частиц шарообразной формы используем формулу (1.2)

$$s_0 = \frac{3}{r} = \frac{3}{10^{-6}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}.$$

учитывая объем серы, находим общую поверхность всех частиц:

$$S_{\Sigma} = s_0 \cdot V = 3 \cdot 10^6 \cdot 0,4831 = 1,45 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 145 \text{ м}^2.$$

Пример 2

Определить число частиц, образующихся при раздробленности $0,2 \text{ см}^3$ ртути на правильные кубики с длиной ребра $8 \cdot 10^{-6}$ см. Плотность ртути равна $13,546 \text{ г/см}^3$.

Решение

Находим массу $0,2 \text{ см}^3$ ртути:

$$m_{\text{Hg}} = V \cdot \rho = 0,2 \cdot 13,546 = 2,709 \text{ г}.$$

Определяем объем одной частицы:

$$v = l^3 = (8 \cdot 10^{-6})^3 = 5,12 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3.$$

Масса одной частицы будет равна

$$5,12 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 6,94 \cdot 10^{-15} \text{ г}.$$

Число частиц

$$N = \frac{2,709}{6,94 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{14}.$$

Пример 3

Найти поверхностный избыток (кмоль / м²) пеларгоновой кислоты C₈H₁₇COOH при 10°C для концентрации раствора, равной 50 мг/л. Поверхностное натяжение воды при данной температуре 74,22 · 10⁻³ н/м, а раствора указанной концентрации – 57,0 · 10⁻³ н/м.

Решение

Используем формулу (1.6):

$$\Gamma = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} \right)$$

Выражаем концентрацию в килограмм-молекулах на кубический метр. Молярная масса кислоты M равняется 158.

В 1 л содержится 0,05 г кислоты. В 1 м³ этого раствора будет 0,05 кг кислоты, т.е. $\frac{0,05}{158}$ кмоль/м³. $C_1 = 0$,

$$\Gamma = -\frac{0,05}{158 \cdot 8,313 \cdot 10^3 \cdot 286} \left(\frac{57 \cdot 10^3 - 74,22 \cdot 10^3}{\frac{0,05}{158}} \right);$$

$$\Gamma = -\frac{-17,22 \cdot 10^3}{8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} = 7,318 \cdot 10^{-9}$$

Так как $\Gamma > 0$ и $\sigma_2 < \sigma_1$, то адсорбция положительна.

Задачи

1. Найти суммарную поверхность 2 г платины, раздробленной на правильные кубики с длиной ребра, равной 10⁻⁶ см, если плотность платины равна 21,4 г/см³.

2. Найти суммарную поверхность 1 г золота, раздробленного на правильные кубики с длиной ребра, равной 5 · 10⁻⁶ см. Плотность золота 19,3 г/см³.

3. Золь ртути состоит из частиц шарообразной формы диаметром

$6 \cdot 10^{-6}$ см. Чему равна поверхность частиц, образующихся из $0,5 \text{ см}^3$ ртути?

4. Допуская, что в коллоидном растворе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $4 \cdot 10^{-6}$ см и плотностью $10,5 \text{ г/см}^3$, рассчитать:

а) сколько коллоидных частиц может получиться из $0,1 \text{ г}$ серебра;

б) чему равна общая поверхность всех серебряных частиц.

5. Золь ртути состоит из шариков диаметром $6 \cdot 10^{-6}$ см. Чему равны:

а) суммарная поверхность частиц;

б) общее число частиц в растворе при дроблении 1 г ртути?

Плотность ртути $13,546 \text{ г/см}^3$.

6. Во сколько раз возрастет поверхность частиц в результате дробления кубика серебра, длина ребра которого равна $0,5 \text{ см}$, до частиц кубической формы с ребром $5 \cdot 10^{-6}$ см. Плотность серебра $10,5 \text{ г/см}^3$.

7. Раствор коллоидной камфоры содержит в 1 см^3 200 млн шариков камфоры диаметром около 10^{-4} см. Подсчитать общую поверхность камфоры в 200 см^3 такого раствора.

8. Найти поверхностный избыток (кмоль/м^2) для водных растворов фенола при 20° на основании приведенных величин поверхностного натяжения:

Концентрация фенола, кмоль/м^3	0,0156	0,0625
Поверхностное натяжение, н/м	$58,2 \cdot 10^{-3}$	$43,3 \cdot 10^{-3}$

Поверхностное натяжение воды при 20°C $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$.

9. Определить поверхностный избыток (кмоль/м^2) для водных растворов изовалерьяновой кислоты при 15°C , пользуясь следующими данными:

Концентрация кислоты, кмоль/м^3	0,0312	0,25
Поверхностное натяжение, н/м	$57,5 \cdot 10^{-3}$	$35,0 \cdot 10^{-3}$

Поверхностное натяжение воды при температуре 15°C $73,49 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$.

10. Определить поверхностный избыток (кмоль/м^2) для 20% раствора серной кислоты при 18°C , зная, что поверхностное натяжение раствора кислоты указанной концентрации при 18° равно $75,2 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$, а воды при той же температуре $73,05 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$. Плотность 20%-ного раствора серной кислоты $1,143 \text{ г/см}^3$.

11. Определить поверхностный избыток (кмоль/м^2) и знак его для 20% раствора едкого натра при 20°C , зная, что поверхностное натяжение раствора щелочи указанной концентрации при 20°C равно $85,8 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$. Поверхно-

стное натяжение воды при этой температуре равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ н/м.

Плотность 20% раствора едкого натра $1,219$ г/см³.

12. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) и знак его для водного раствора ацетона при 15°C, содержащего 29 г ацетона в 1 л. Поверхностное натяжение указанного раствора при 15°C равно $59,4 \cdot 10^{-3}$ н/м. Поверхностное натяжение воды при этой температуре равно $73,49 \cdot 10^{-3}$ н/м.

13. При изучении адсорбции уксусной кислоты активированным углем к 100 см³ раствора уксусной кислоты различной концентрации при 22°C добавили по 3 г активированного угля, взболтали и дали постоять. Количество кислоты в растворе до и после адсорбции определили титрованием определенных объемов кислоты 0,1Н раствором щелочи NaOH (индикатор фенолфталеин). Определить для каждого раствора кислоты и построить график изотермы адсорбции в логарифмических координатах, используя следующие данные:

№ растворов кислоты	Количество кислоты, взятое для титрования до и после адсорбции, см ³	Количество 0,1Н раствора щелочи, пошедшее на титрование объема кислоты до адсорбции, см ³	Количество 0,1Н раствора щелочи, пошедшее на титрование объема кислоты после адсорбции, см ³	Количество активированного угля, г
1	25,0	22,45	14,4	3,0
2	10,0	18,25	13,45	3,0
3	5,0	18,3	14,8	3,0

14. Построить график изотермы адсорбции в координатах $x / m - c$, используя опытные данные, полученные при изучении адсорбции уксусной кислоты древесным углем при 25°C:

c , ммоль/см ³	0,018	0,031	0,062	0,126	0,268	0,471	0,882
x / m	0,467	0,624	0,801	1,11	1,55	2,04	2,48

15. Поверхность 1 см³ активированного угля равна 1000 м². Какой объем аммиака при нормальных условиях может адсорбировать 125 мм³ активированного угля, если принять, что вся поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем аммиака? Условно можно считать, что поперечное сечение молекулы NH₃ представляет квадрат с длиной стороны $2 \cdot 10^{-8}$ см и что при полном заполнении поверхности соседние молекулы касаются друг друга.

16. На основании первых четырех значений c и x / m , приведенных в

задаче 14, определить графически константы a и n в уравнении изотермы адсорбции Фрейндлиха.

17. Определить графически константы a и n в уравнении изотермы адсорбции Фрейндлиха, используя три последние значения c и x/m , приведенные в задаче 14.

18. Используя найденные в предыдущей задаче константы уравнения Фрейндлиха, найти равновесную концентрацию уксусной кислоты, при которой 1 г угля адсорбирует 3,76 ммоль уксусной кислоты.

19. При изучении адсорбции ацетона древесным активированным углем при 20°C были получены следующие данные:

Концентрация ацетона в растворе, ммоль/л	2,34	14,65	88,62	177,69	268,97
Количество адсорбированного ацетона, ммоль/г угля	0,208	0,618	1,50	2,08	2,88

Построив график в координатах $\lg x/m - \lg C$, определить постоянные a и n уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха и рассчитать количество ацетона, адсорбируемое 1 г угля при равновесной концентрации ацетона, равной 125 ммоль/л.

20. Активная поверхность активированного древесного угля достигает 1000 м² на 1 г угля. Рассчитать, сколько фосгена (мг) поглотится поверхностью 10 м² угля, если 1 г угля адсорбирует 440 см³ газа. (Условия нормальные).

21. 1 г силикагеля имеет активную поверхность, равную 465 м². Рассчитать, сколько молекул брома поглощается 1 см² поверхности адсорбента при адсорбции на 10 г силикагеля 5 мг брома.

22. На поверхность воды было нанесено несколько капель раствора олеиновой кислоты в бензоле, содержащих 0,0061 г C₁₇H₃₃COOH. После испарения бензола олеиновая кислота равномерно распределилась по поверхности воды. С помощью весов Лэнгмюра определили площадь мономолекулярного слоя кислоты. Она равняется 361 см². Определить поперечное сечение молекулы олеиновой кислоты (в см).

2. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

По общепринятой в настоящее время теории всякий золь состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. Под интермицеллярной жидкостью понимают дисперсионную среду, содержащую растворенные электролиты и неэлектролиты.

Мицеллы – электрически нейтральные структурные единицы, находящиеся в растворе и участвующие в броуновском движении. В центре мицеллы находится основа. Она представляет собой скопление большого количества молекул или атомов вещества дисперсной фазы.

На поверхности основы из дисперсионной среды необменно адсорбируются ионы того или иного знака. Совокупность основы с адсорбированными на поверхности ионами называется ядром. Обычно адсорбируются ионы, в составе которых находятся элементы или атомные группировки, имеющиеся в веществе ядра частицы (правило Пескова–Фаянса). Например, при образовании золя бромистого серебра из раствора, содержащего небольшой избыток KBr частицы AgBr, адсорбируя преимущественно ионы Br^- , заряжаются отрицательно. При получении того же золя AgBr, но при условии избытка AgNO_3 в растворе, частицы AgBr заряжаются положительно вследствие адсорбции ионов Ag^+ . Ионы, адсорбирующиеся на поверхности основы и обуславливающие величину и знак электрического заряда частицы, называются потенциалопределяющими ионами.

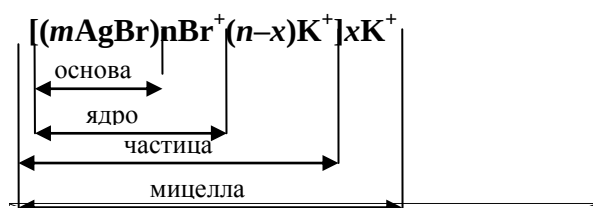
Ионы противоположного знака (противоионы) частично адсорбируются на поверхности ядра, образуя неподвижный (адсорбционный) слой ионов, а частично располагаются в жидкости вблизи гранулы, создавая так называемый диффузный или подвижный слой ионов.

Совокупность ядра с неподвижным (адсорбционным) слоем противоионов называется коллоидной частицей, или гранулой.

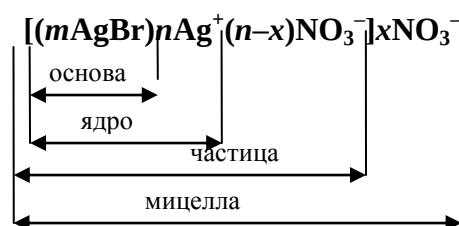
Совокупность частицы с диффузным облаком противоионов называется мицеллой.

Формулы мицелл золя AgBr можно записать так:

а) при избытке в растворе KBr:



б) при избытке в растворе AgNO_3



Устойчивость частиц золя определяется величиной электрокинетического потенциала (ζ -потенциала), возникающего на границе адсорбционного и диффузного слоев при движении взвешенных в жидкости твердых частиц (броуновское движение). Величина ζ потенциала у различных золей колеблется в пределах 50–70 мВ.

По современным представлениям основная причина устойчивости золей обусловлена наличием сольватных (гидратных) оболочек у ионов диффузного слоя. Обладая упругими свойствами, эти оболочки препятствуют слипанию частиц. Чем толще диффузный слой, тем плотнее сольватная (гидратная) оболочка вокруг одноименно заряженных частиц, тем выше ζ -потенциал частиц и стабильнее данный золь. В настоящее время для получения коллоидных растворов используют два принципиально различных метода – дисперсионный, основанный на раздроблении грубодисперсного вещества до размеров коллоидных частиц, и конденсационный, в основе которого лежит конденсация (укрупнение) частиц за счет слипания атомов или молекул вещества. При получении золей как первым, так и вторым способами вещество дисперсной фазы должно быть практически не растворимым в дисперсионной среде.

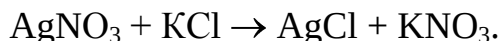
Растворы высокомолекулярных соединений хотя и содержат частицы, соответствующие по размерам коллоидной степени дисперсности, тем не менее по многим свойствам они сходны с истинными растворами. Как и истинные растворы, они образуются непосредственно при соприкосновении вещества с подходящим растворителем.

Пример

Для получения золя хлористого серебра смешали 15 см³ 0,025 н раствора хлористого калия с 85 см³ 0,005 н раствора азотнокислого серебра. Написать формулу мицеллы полученного золя.

Решение

Напишем реакцию получения золя хлористого серебра:



Формула мицеллы и заряд частиц AgCl будет зависеть от того, какой из растворов взят в избытке.

В 15 см^3 $0,025 \text{ н}$ раствора хлористого калия содержится

$$\frac{74,50 \cdot 0,25 \cdot 15}{1000} = 0,02794 \text{ г } \text{KCl}.$$

В 85 см^3 $0,005 \text{ н}$ раствора азотнокислого серебра содержится

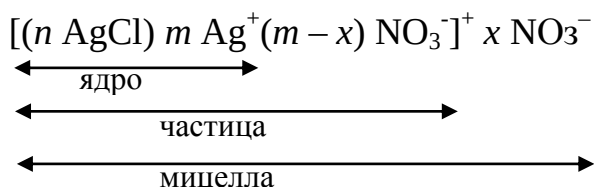
$$\frac{170 \cdot 0,005 \cdot 85}{1000} = 0,07224 \text{ г } \text{AgNO}_3.$$

Определим, сколько хлористого калия потребуется для связывания $0,07224 \text{ г } \text{AgNO}_3$

$$\frac{0,07224 \cdot 74,5}{170} = 0,03166 \text{ г } \text{KCl}.$$

Это количество больше, чем введено KCl . Следовательно, в растворе имеется избыток азотнокислого серебра. Поэтому ядром адсорбируются, главным образом, ионы серебра и частично ионы NO_3 .

Формула мицеллы будет такой:



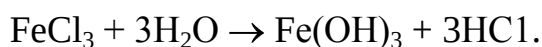
Частицы золя заряжены положительно.

Задачи

1. Золь йодистого серебра получен в результате постепенного добавления к 20 см^3 $0,01 \text{ н}$ раствора йодистого калия 5 см^3 $0,2\%$ раствора азотнокислого серебра. Написать формулу мицеллы получившегося золя и определить направление движения частиц его в электрическом поле. Плотность раствора азотнокислого серебра принять равной единице.

2. Какой объем $0,005 \text{ н}$ раствора азотнокислого серебра надо прибавить к 20 см^3 $0,015 \text{ н}$ раствора йодистого калия, чтобы получить положительный золь йодистого серебра? Написать формулу мицеллы.

3. Золь гидрата окиси железа получили в результате добавления к 85 см³ кипящей дистиллированной воды 15 см³ 2% раствора хлорного железа. При этом хлорное железо частично подверглось гидролизу:



Написать формулу мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, учитывая, что при образовании частиц гидрата окиси железа в растворе присутствовали следующие ионы: FeO^+ , H^+ , Cl^- .

4. Золь бромистого серебра получен путем смешивания равных объемов 0,008Н раствора бромистого калия и 0,0096Н раствора азотнокислого серебра. Определить знак заряда частиц золя и написать формулу мицеллы его.

5. Свежеосажденный осадок гидроокиси алюминия обрабатывается незначительным количеством соляной кислоты, недостаточным для полного растворения осадка. При этом образуется золь $\text{Al}(\text{OH})_3$. Написать формулу мицеллы гидроокиси алюминия, если известно, что в электрическом поле частицы золя гидрата окиси алюминия перемещаются к катоду.

6. Золь серы был получен путем добавления 5 мл раствора серы в спирте к 10 см³ дистиллированной воды. Каким методом получен данный золь? Чем объясняется, что в проходящем свете золь обладает красновато-оранжевым оттенком, а в отраженном – голубым?

7. Объясните, почему при взбалтывании бензола в воде наблюдается быстрое расслаивание жидкостей, а при взбалтывании указанных жидкостей в присутствии мыла получается устойчивая эмульсия. Какую роль играют молекулы мыла ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$)? Дать схему капельки эмульсии бензола в воде. Каким методом получена эмульсия?

8. Какие объемы 0,029% раствора NaCl и 0,001Н AgNO_3 надо смешать, чтобы получить незаряженные частицы золя хлористого серебра? Плотность раствора хлористого натрия принять равной единице.

9. Золь сернокислого бария получен смешением равных объемов растворов азотнокислого бария и серной кислоты. Написать формулу мицеллы золя и ответить на вопрос, одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если в электрическом поле гранула перемещается к аноду.

10. К какому методу – дисперсионному или конденсационному следует отнести образование тумана в природе? Какие факторы способствуют его возникновению?

11. При длительном стоянии сероводородной воды в результате окисления сероводорода кислородом воздуха образуется муть коллоидной

серы. Написать формулу мицеллы золя серы и определить знак заряда частиц. К какому методу относится образование данного золя?

12. При пропускании избытка сероводорода в подкисленный соляной кислотой раствор соли трехвалентного мышьяка получился золь трехсернистого мышьяка. Учитывая условия образования, написать формулу мицеллы золя и определить знак заряда его частиц.

13. Золь ферроцианата меди был получен при действии на соль двухвалентной меди избытком железистосинеродистого калия. Написать формулу мицеллы золя.

14. Золь двуокиси олова образовался в результате действия небольшого количества соляной кислоты на станнат калия. Написать формулу мицеллы золя.

15. Написать формулы золь: AgI , стабилизированного AgNO_3 , и Fe(OH)_3 , стабилизированного FeCl_3 . Как заряжены частицы этих золь?

3. КОАГУЛЯЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ

Процесс укрупнения коллоидных частиц в результате их слипания, приводящий в конечном итоге к выпадению вещества в осадок или к образованию студней, называется коагуляцией. Иногда при коагуляции никаких видимых изменений не обнаруживается (скрытая коагуляция). В некоторых случаях коллоидный раствор при коагуляции изменяет цвет (золь золота).

Коагуляцию могут вызывать все те факторы, которые способствуют понижению величины ζ -потенциала частиц и десольватации (дегидратации) ионов диффузного слоя, что приводит к сжатию диффузной части двойного слоя и к понижению механической прочности сольватных оболочек ионов диффузного слоя, разъединяющих коллоидные частицы. К таким факторам относятся: повышение температуры, добавка электролитов, прибавление к золю другого золя с противоположным по знаку электрическим зарядом частиц (взаимная реагуляция).

Та наибольшая величина ζ -потенциала, при которой коагуляция протекает с заметной скоростью, называется критической. Для многих золей она составляет 25–30 мВ. При значениях ζ -потенциала выше 30 мВ золи практически устойчивы. Чем величина ζ -потенциала ниже критической, тем с большей скоростью коагулируют золи. В изоэлектрическом состоянии коагуляция золей протекает с предельно большой скоростью.

Чаще всего коагуляцию вызывают добавкой электролитов. Для начала явной (т.е. различимой глазом) коагуляции необходимо прибавить к золю некоторое минимальное количество электролита.

Агрегативная устойчивость золя, характеризующаяся постоянством степени дисперсности, обуславливается, как показал Н. П. Песков, главным образом, сольватацией ионов стабилизатора. Однако добавление избыточного количества электролитов приводит к разрушению мицеллы – начинается коагуляция золя. Согласно правилам электролитной коагуляции, коагулирующим ионом является ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Наименьшее количество электролита, необходимое для коагуляции 1 м³ золя, называется порогом коагуляции – γ .

Для расчета порога коагуляции достаточно умножить концентрацию электролита c (кмоль/м³) на объем его раствора, вызвавший коагуляцию, V (м³), и произведение разделить на взятый объем золя W (м³):

$$\gamma = \frac{cV}{W} \quad (3.1)$$

(при $V \ll W$).

Согласно правилу Шульце–Гарди, при коагуляции золь поливалентными ионами порог коагуляции уменьшается: коагулирующая способность двухвалентных ионов приблизительно в 50 раз больше, а трехвалентных – в 1000 раз больше, чем одновалентных.

Б. В. Дерягиным выведено уравнение зависимости порога коагуляции от валентности коагулирующего иона Z :

$$\gamma = \frac{A\epsilon^3 T^5}{Z^6}, \quad (3.2)$$

где A – обобщенная константа; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; T – температура. Это уравнение хорошо согласуется с правилом Шульце–Гарди.

При изучении коагуляции можно наблюдать два процесса: так называемую медленную коагуляцию, если не каждое столкновение между частицами приводит к их слипанию, и быструю коагуляцию, когда эффективными являются все столкновения частиц. Теорию кинетики быстрой коагуляции разработал Смолуховский. Он представил процесс уменьшения общего числа частиц n во времени (τ) аналогичным реакции второго порядка:

$$-\frac{dn}{d\tau} = Kn^2. \quad (3.3)$$

После интегрирования

$$K = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right), \quad (3.4)$$

или

$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0\tau}, \quad (3.5)$$

где n_0 – общее число частиц в единице объема золь до коагуляции; n – число частиц к моменту времени τ ; K – константа скорости коагуляции.

Константа K легко вычисляется. Ее величина зависит от коэффициента диффузии D и радиуса сферы притяжения $2r$:

$$K = 4\pi D 2r = 8\pi D r. \quad (3.6)$$

Подставив сюда вместо D его значение согласно уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN}, \quad (3.7)$$

где η – вязкость среды, а r – радиус частицы, получим

$$K = \frac{4RT}{3\eta N} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{сек}} \right). \quad (3.8)$$

Из формулы (3.8) ясно, что K является универсальной константой, не зависящей от начальной концентрации золя и размеров частиц и поэтому не меняющейся при их слипании. Если величина константы K , вычисленная из экспериментальных данных, не совпадает с величиной, полученной из теоретической формулы (3.8) ($K_{\text{эксп}} < K_{\text{теор}}$), то это значит, что в системе происходит не быстрая, а медленная коагуляция.

Смолуховским предложены расчетные формулы, аналогичные формуле (3.5), для частиц любого порядка. Так для первичных частиц

$$n_1 = n_0 \frac{1}{1 + Kn_0\tau^2}, \quad (3.9)$$

для вторичных частиц

$$n_2 = n_0 \frac{Kn_0\tau}{1 + Kn_0\tau^3}, \quad (3.10)$$

и, вообще,

$$n_m = n_0 \frac{Kn_0\tau^{m-1}}{1 + Kn_0\tau^{m+1}}. \quad (3.11)$$

Смолуховский ввел понятие так называемого времени половинной коагуляции θ (время, необходимое для уменьшения первоначального числа частиц вдвое). Тогда формула Смолуховского принимает такой вид:

$$\theta = \frac{1}{Kn_0}; n = n_0 \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\theta}}; n_1 = n_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^2}, \quad (3.12)$$

$$n_m = n_0 \frac{\left(\frac{\tau}{\theta}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^{m+1}}. \quad (3.13)$$

Кривые изменения числа частиц во времени строятся в координатах $n = f \tau$ или $n = f \left(\frac{\tau}{\theta} \right)$, когда величина θ очень мала, как бывает в аэрозолях (значение константы K , зависящей от вязкости дисперсионной среды, для аэрозолей на два порядка выше, чем значение константы для гидрозолей).

Согласно теории Смолуховского, время половинной коагуляции не зависит от времени коагуляции τ . Для проверки применимости теории по имеющимся экспериментальным данным рассчитывают θ для нескольких значений τ :

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}; \quad \theta = \frac{\tau}{\frac{n_0}{n} - 1}. \quad (3.14)$$

Если величина θ не остается постоянной при различных τ , то это означает, что в системе происходит не быстрая, а медленная коагуляция.

Справедливость теории Смолуховского подтверждена работами Зигмонди, который с помощью ультрамикроскопа сумел подсчитать изменение числа частиц гидрозоль золота при его коагуляции, а позднее – работами Кройта (с золями селена).

Б. В. Дерягиным и Г. Я. Власенко предложен метод подсчета частиц в непрерывном потоке аэрозолей и других дисперсных систем, проходящих через освещенную зону ультрамикроскопа. Метод Дерягина совершеннее метода Зигмонди и значительно сокращает время эксперимента. Б. В. Дерягин и Г. Я. Власенко предлагают строить кривую зависимости общего числа частиц от времени в линейной форме – в координатах $\frac{1}{n} = f \tau$.

Пример 1

В три колбы было налито по 100 см³ золь Fe(OH)₃.

Для того чтобы вызвать коагуляцию золь, потребовалось добавить: в первую колбу 10,5 см³ 1Н раствора хлористого калия, во вторую – 62,5 см³ 0,01Н раствора сернокислого натрия, в третью – 37,0 см³ 0,001Н раствора фосфорнокислого натрия. Вычислить порог коагуляции каждого электролита и определить знак заряда частиц золь.

Решение

Определяем, сколько хлористого калия г-экв (или мг-экв) содержится в 10,5 см³ 1Н раствора хлористого калия.

$$\frac{10,5 \cdot 1}{1000} = 0,0105 \text{ г-экв или } 10,5 \text{ мг-экв.}$$

Учитывая общий объем раствора W (золь + раствор электролита), равный $100 + 10,5 = 110,5 \text{ см}^3$, определяем порог коагуляции (мг-экв/л) для хлористого калия:

$$\gamma_1 = \frac{c_1 V_1}{W_1} = \frac{10,5 \cdot 1}{110,5} \cdot 1000 = 95 \text{ мг-экв/л.}$$

Аналогично находим пороги коагуляции для электролитов Na_2SO_4 и Na_3PO_4 .

В $62,5 \text{ см}^3$ $0,01\text{Н}$ раствора Na_2SO_4 содержится

$$\frac{62,5 \cdot 0,01}{1000} = 0,000625 \text{ г-экв или } 0,625 \text{ мг-экв.}$$

Порог коагуляции равен

$$\gamma_2 = \frac{0,625}{162,5} \cdot 1000 = 3,8 \text{ мг-экв/л.}$$

В $37,0 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ н}$ раствора Na_2SO_4 содержится

$$\frac{37,0 \cdot 0,001}{1000} = 0,037 \text{ мг-экв.}$$

Порог коагуляции равен

$$\gamma_3 = \frac{0,037}{137} \cdot 1000 = 0,27 \text{ мг-экв/л.}$$

Электролиты KCl , Na_2SO_4 и Na_3PO_4 содержат катионы одинаковой валентности, а анионы – разной валентности. Чем валентность аниона больше, тем порог коагуляции меньше. Самый наименьший порог коагуляции наблюдается для трехвалентных ионов PO_4^{-3} . Следовательно, частицы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заряжены положительно.

Пример 2

Пороги коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для электролитов KI и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответственно равны $10,0$ и $0,195$ ммоль на 1 л золя. Во сколько раз коагулирующая способность двуххромовокислого калия больше, чем у йодистого калия?

Решение

Коагулирующие способности электролитов являются величинами, обратными их порогам коагуляции:

$$P_{\text{KI}} = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{10} = 0,1,$$

$$P_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{0,195} = 5,1,$$

$$P_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / P_{\text{KI}} = \frac{5,1}{0,1} = 51.$$

Коагулирующая способность двуххромовокислого калия для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ больше, чем йодистого калия, в 51 раз.

Задачи

1. Написать формулы зелей: $\text{Al}(\text{OH})_3$, стабилизированного AlCl_3 , и золя SiO_2 , стабилизированного H_2SiO_3 . Для какого из указанных зелей лучшим коагулятором является раствор FeCl_3 , Na_2SO_4 ?

2. Написать формулу золя Au , стабилизированного KAuO_3 . У какого из электролитов – NaCl , BaCl_2 , FeCl_3 – порог коагуляции будет иметь меньшую величину?

3. Какое количество раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ концентрации $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ требуется для коагуляции 10^{-3} м^3 золя As_2S_3 ? Порог коагуляции $\gamma = 96 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$.

4. Для коагуляции 10^{-6} м^3 золя AgI требуется $0,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация электролита равна $0,05 \text{ кмоль/м}^3$. Найти порог коагуляции золя.

5. Какое количество электролита $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нужно добавить к $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ золя Al_2O_3 , чтобы вызвать его коагуляцию? Концентрация электролита $0,01 \text{ кмоль/м}^3$, порог коагуляции $\gamma = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$.

6. Во сколько раз уменьшится порог коагуляции золя As_2S_3 , если для коагуляции вместо $0,5 \text{ кмоль/м}^3$ NaCl (его требуется $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ на $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя) использовать $0,036 \text{ кмоль/м}^3$ MgCl_2 ($0,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ на $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя) и $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ AlCl_3 ($0,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ на $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя)? Полученные значения γ сопоставить с зависимостью порога коагуляции от валентности ионов, установленной Б. В. Дерягиным.

7. Как изменится величина порога коагуляции, если для коагуляции $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя AgI вместо $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ KNO}_3$ концентрации 1 кмоль/м^3 взять $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ Ca(NO}_3)_2$ концентрации $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ или $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ Al(NO}_3)_3$ концентрации $0,01 \text{ кмоль/м}^3$? Полученные величины порога коагуляции сопоставить с зависимостью от валентности ионов, установленной Б. В. Дерягиным.

8. Пользуясь экспериментальными данными, рассчитать константу Смолуховского K (дать среднюю величину) для золя серы, коагулируемого раствором хлористого алюминия:

Время коагуляции τ , с	0	1	2	4	10
Общее число частиц в $1 \text{ м}^3 n \cdot 10^{-17}$	16,0	1,78	0,99	0,50	0,20

Сравнить полученную величину с величиной константы, рассчитанной по формуле (3.8) и равной $5,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$.

9. При исследовании кинетики коагуляции золя золота раствором хлористого натрия получены следующие экспериментальные данные:

Время коагуляции τ , с	0	120	240	420	600	900
Общее число частиц в $1 \text{ м}^3 n \cdot 10^{-14}$	2,69	2,25	2,02	1,69	1,47	1,36

Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ н}\cdot\text{с/м}^2$, $T = 293^\circ \text{ К}$. Рассчитать константу Смолуховского K (дать среднюю величину из пяти значений) и сравнить ее с константой, рассчитанной по формуле (3.8).

10. Экспериментально получены данные коагуляции гидрозоля золота раствором NaCl:

Время коагуляции τ , с	0	60	120	420	900
Общее число частиц в $\text{м}^3 n \cdot 10^{-14}$	5,22	4,35	3,63	2,31	1,48

Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ н}\cdot\text{с/м}^2$, $T = 293^\circ \text{ К}$. Рассчитать константу Смолуховского и сравнить ее с константой, вычисленной по формуле (3.8).

11. Построить в координатах $1/n = f(\tau)$ график изменения общего числа частиц газовой сажи при ее коагуляции под действием ультразвука для следующих интервалов времени τ , сек: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Радиус частиц аэрозоля $r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, концентрация сажи $c = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, плотность $\rho = 1,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, константа Смолуховского $K = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{сек}$.

12. Пользуясь экспериментальными данными, рассчитать время половинной коагуляции θ золя золота при действии хлористого натрия (дать среднюю величину из шести значений):

Время коагуляции τ , с	0	60	120	180	300	420	600
Общее число частиц в $1 \text{ м}^3 n \cdot 10^{-14}$	20,22	11,0	7,92	6,30	4,82	3,73	2,86

13. Найти время половинной коагуляции θ для золя золота по следующим экспериментальным данным:

Время коагуляции τ , с	0	30	60	120	240	480
Общее число частиц в $1 \text{ м}^3 n \cdot 10^{-1}$	20,20	14,70	10,80	8,25	4,89	3,03

14. Рассчитать время половинной коагуляции θ для высокодисперсной суспензии каолина по следующим данным (дать среднюю величину):

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

15. Рассчитать и построить кривые изменения общего числа частиц и первичных частиц золя золота при его коагуляции в интервалах времени τ , с: 2, 10, 20, 30 и 60. Первоначальное число частиц в $1 \text{ м}^3 n_0 = 1,93 \cdot 10^{14}$, время половинной коагуляции $\theta = 290$ с.

16. Построить кривую изменения числа вторичных частиц для золя золота при его коагуляции в следующих интервалах времени τ , с: 60, 120, 240, 480 и 600. Первоначальное число частиц в $1 \text{ м}^3 n_0 = 2,5 \cdot 10^{14}$, время половинной коагуляции $\theta = 290$ с.

17. Рассчитать и построить в координатах $1/n = f(\tau)$ кривую изменения общего числа частиц при коагуляции тумана минерального масла для следующих интервалов времени τ , с: 60, 120, 240, 480 и 600. Средний радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-7}$ м, концентрация $c = 25 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, плотность $\rho = 0,97 \cdot 10^3$ кг/м³. Время половинной коагуляции $\theta = 240$ с.

18. Используя экспериментальные данные о коагуляции дыма мартеновских печей, рассчитать и построить в координатах $1/n = f(\tau)$ кривую изменения общего числа частиц через $\tau = 1, 2, 4, 6$, и 8 и 10 сек после начала коагуляции. Средний радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м, плотность $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³, концентрация аэрозоля $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Константа Смолуховского $K = 3 \cdot 10^{-16}$ м³/сек.

19. При исследовании кинетики коагуляции водяного тумана была рассчитана частичная концентрация аэрозоля n_0 , которая равнялась 10^{12} частиц/м³. Рассчитать и построить в координатах $1/n = f(\tau)$ кривую изменения общего числа частиц в следующие интервалы времени τ , сек: 120, 240, 360, 480, 600 и 840. Время половинной коагуляции $\theta = 1,2$ сек.

20. Пользуясь уравнением Смолуховского, рассчитать и построить в координатах $1/n = f(\tau)$ кривую изменения общего числа частиц коагулирующегося гидрозоля серы. Средний радиус частиц золя до начала коагуля-

ции $r = 10^{-8}$ м, концентрация $c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, плотность $\rho = 0,9 \cdot 10^3$ кг/м³. Вязкость среды при 295°К $\eta = 10^{-3}$ н · с/м³. Для графика взять интервалы времени τ , равные 1, 2, 4, 10 и 20 с.

21. Определить изменение общего числа частиц газовой сажи n при коагуляции под действием ультразвука в следующих интервалах времени τ , сек: 1, 10, 100. До коагуляции в 1 м³ воздуха содержалось $5 \cdot 10^{15}$ частиц. Константа Смолуховского $K = 3 \cdot 10^{-16}$ м³/сек.

22. Во сколько раз уменьшится число частиц дыма окиси цинка n_0 , равное $20 \cdot 10^{15}$ в 1 м³, через 5 сек после начала коагуляции? Через 60 сек? Константа Смолуховского $K = 3 \cdot 10^{-16}$ м³/сек.

23. Во сколько раз уменьшится общее число частиц n_0 дыма марте-новских печей через 1, 10, 100 сек после начала коагуляции? Средний радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м, концентрация $c = 1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, плотность $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³. Константа Смолуховского $K = 3 \cdot 10^{-16}$ м³/сек.

24. Показать применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлористого калия, определив время половинной коагуляции θ по следующим экспериментальным данным (дать среднюю величину из семи значений):

Время коагуляции τ , с	0	7	15,0	20,2	28,0	57,0	167,0
Общее число частиц в 1 м ³ $n \cdot 10^{-14}$	32,2	24,1	19,9	16,7	14,2	10,1	4,3

25. Показать применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлористого калия, определив среднее значение времени половинной коагуляции по следующим экспериментальным данным:

Время коагуляции τ , сек	0	32,4	288	595	908	1190
Число частиц в 1 м ³ $n \cdot 10^{-15}$	3,2	2,52	1,33	0,98	0,67	0,53

26. Проверить применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлористого калия, используя следующие экспериментальные данные:

Время коагуляции τ , с	0	0,66	4,25	19,0	43,0	73	167
Общее число частиц в 1 м ³ $n \cdot 10^{-14}$	29,7	20,90	19,10	14,40	10,70	7,70	6,45

27. Определить время половинной коагуляции, используя экспериментальные данные коагуляции золя золота раствором хлористого натрия. Применима ли к данному случаю теория Смолуховского?

Время коагуляции τ , ч	0	0,5	1	2	3	5	9
Число частиц в 1 м ³ $n \cdot 10^{-14}$	4,35	4,01	3,74	3,32	3,28	3,33	3,35

4. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Агрегативная устойчивость золь в большой степени определяется сольватацией ионов двойного электрического слоя.

На границе раздела двух фаз – основы и дисперсионной среды – адсорбируются потенциалобразующие ионы. Ионы противоположного знака испытывают электростатическое притяжение со стороны твердой фазы и, вместе с тем, действие теплового движения, которое направлено к равномерному распределению ионов в растворе.

В результате взаимодействия этих сил создается диффузное распределение противоионов, концентрация которых постепенно убывает по мере удаления от поверхности.

Потенциалобразующие ионы и часть противоионов, прочно связанная электростатическими силами с ядром, образуют адсорбционный слой, а свободные противоионы – диффузный слой. Адсорбционный и диффузный слои составляют двойной электрический слой. Между твердой фазой и раствором возникает полный скачок потенциала ϕ , величина которого уменьшается по мере удаления от поверхности твердой фазы. Если мицеллу поместить в электрическое поле, то слабо удерживаемые ионы диффузного слоя начнут перемещаться к одному из электродов, а частица с противоположным знаком заряда – к другому. Мицелла как бы «разрывается» по границе, и между адсорбционным и диффузными слоями может быть обнаружен другой потенциал, составляющий часть полного скачка потенциала. Этот потенциал получил название электрокинетического или ζ (дзета)-потенциала, а процесс переноса коллоидных частиц в электрическом поле – электрофореза.

При электрофоретических исследованиях используют уравнение, связывающее линейную скорость передвижения границы «золь – боковая жидкость» u (м/с) с величиной ζ -потенциала:

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 H \zeta}{\eta}, \quad (4.1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая константа, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м; H – градиент внешнего поля (в/м), η – вязкость среды (н·с/м²).

В определенных условиях опыта наблюдается другое явление – электроосмос: в пористом теле, поры которого заполнены раствором электролита, на границе твердого тела и раствора создается двойной электрический слой. В качестве пористого тела в данном случае могут служить различные диафрагмы, полученные из суспензий путем центрифугирования, или мембраны – эластичные пленки с порами коллоидных или молекулярных размеров.

Необходимыми условиями электроосмоса являются:

- заполнение пор проводящей жидкостью;
- определенный диаметр пор;
- наличие ζ -потенциала на границе адсорбционного и диффузного слоев.

В отличие от электрофореза в этом случае под влиянием приложенной разности потенциалов наблюдается перемещение к электроду жидкости относительно твердой противоположно заряженной поверхности.

Математическая теория, созданная Гельмгольцем, основана на следующих экспериментально установленных закономерностях:

- количество перенесенной жидкости пропорционально силе тока;
- объем перенесенной жидкости, отнесенный к единице силы тока, не зависит от площади сечения диафрагмы и длины капилляров, но возрастает с уменьшением концентрации раствора (увеличением сопротивления жидкости).

Для расчета электроосмотической скорости применяется следующая формула:

$$U = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 I \zeta}{\eta \chi}, \quad (4.2)$$

где U – объемная скорость ($\text{м}^3/\text{с}$); I – сила тока (А); χ – удельная электропроводность ($1/\text{Ом}\cdot\text{м}$).

Если под действием давления заставить проводящую жидкость продвигаться через пористое тело, то возникает разность потенциалов, называемая потенциалом течения E .

Потенциал течения связан с расположением ионов в двойном электрическом слое – чем больше ионов находится в диффузной части, т.е. чем больше величина электрокинетического потенциала, тем больше и величина потенциала течения. Такая же зависимость существует и между приложенным давлением и потенциалом течения:

$$E = \frac{p\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta\chi}, \quad (4.3)$$

где p – давление, приводящее жидкость в движение (н/м^2); χ – удельная электропроводность жидкости, заполняющей капилляры ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$).

Легко показать, что электроосмос и потенциал течения зависят от одного и того же ζ -потенциала: если потенциал течения E разделить на приложенное давление p , а объемную скорость электроосмоса U на силу тока I , то получится одна и та же величина:

$$\frac{E}{p} = \frac{U}{I} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta\chi}. \quad (4.4)$$

Описанные выше явления получили название электрокинетических явлений. Они играют большую роль в геологии, почвоведении, агротехнике, а также широко используются в технике. Электрофорез и электроосмос применяют для обезвоживания суспензий, осушки торфа и дерева, получения чистого каолина, осаждения латексов при покрытии каучуком деталей машин.

Значительную роль играют электрокинетические явления в таких разделах коллоидной химии, как агрегативная устойчивость и структурообразование дисперсных систем, в явлениях адсорбции электролитов, обмене ионов.

Величину ζ -потенциала можно считать характеристикой агрегативной устойчивости золя. Согласно теории сильных электролитов, радиус ионной атмосферы зависит от ионной силы раствора, которая определяется концентрацией ионов и их валентностью. При увеличении ионной силы раствора радиус ионной атмосферы уменьшается. Если эти представления отнести к мицелле гидрозоль, то увеличение концентрации электролита в золе вызовет сжатие диффузного слоя, в результате кривая падения полного потенциала пройдет круче, а величина ζ -потенциала уменьшится.

При экспериментальном определении скорости электроосмоса следует учитывать также влияние диаметра пор диафрагмы. Поэтому для получения правильных значений ζ -потенциала вносят поправку на пористость и на величину поверхностной проводимости.

Пример 1

Вычислить скорость и направление электрофореза коллоидных частиц шарообразной формы гидрозоль берлинской лазури, если дзета-

потенциал их $\zeta = 0,058$ В при градиенте внешнего поля $H = 500$ В/м; относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Па · с; электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Решение

Величину u можно найти из уравнения для вычисления ζ -потенциала коллоидных частиц при электрофорезе:

$$\zeta = \frac{u\eta f}{\varepsilon\varepsilon_0 H},$$

где f – коэффициент, учитывающий форму частиц и их ориентацию в электрическом поле. Для шарообразных частиц $f = 3/2$, для цилиндрических частиц, ориентированных вдоль силовых линий электрического поля, $f = 1$.

$$u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 H}{\eta f} \zeta; u = \frac{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 500}{10^{-3} \cdot \frac{2}{3}} = 0,538 \cdot 10^{-3} \text{ м/с.}$$

Пример 2

Определите объемную скорость электроосмоса (U) через мембрану водного раствора электролита, если удельная электрическая проводимость раствора электролита $\chi = 1,5 \cdot 10^{-3}$ 1/Ом·м при силе тока $I = 8 \cdot 10^{-5}$ А, дзета-потенциал $\zeta = 0,6057$ В, относительная диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость раствора η можно принять равной вязкости воды. При этих условиях $\eta = 10^{-3}$ Па · с.

Решение

Из уравнения для электроосмоса

$$\zeta = \frac{\chi\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 I} U.$$

Следовательно,

$$U = \frac{\zeta\varepsilon\varepsilon_0 I}{\chi\eta} = \frac{0,6057 \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Задачи

1. Найти ζ -потенциал для суспензии кварца в воде. При электрофорезе частицы перемещаются к аноду; смещение границы составило $5 \cdot 10^{-2}$ м

за 180 сек, градиент напряжения внешнего поля $H = 1000$ В/м, диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н · с/м².

2. Вычислить скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури в воде, если ζ -потенциал составляет 0,058 В, градиент напряжения внешнего поля $H = 500$ В/м, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

3. Вычислить ζ -потенциал коллоидных частиц трехсернистого мышьяка в воде, если при электрофорезе за 180 с граница сместилась на $5,4 \cdot 10^{-2}$ м. Градиент внешнего поля $H = 800$ В/м, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Н · с/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

4. Найти величину ζ -потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор KCl. Процесс электроосмоса характеризовался следующими данными: сила тока $I = 4 \cdot 10^{-4}$ А, время переноса $0,01 \cdot 10^{-6}$ м³ раствора $\tau = 12,4$ сек, удельная электропроводность среды $\chi = 1,8 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

5. Вычислить ζ -потенциал на границе «кварц – водный раствор KCl», если в процессе электроосмоса получены следующие данные: сила тока $I = 2 \cdot 10^{-3}$ А, время переноса $0,01 \cdot 10^{-6}$ м³ раствора $\tau = 11$ с, удельная электропроводность среды $\chi = 6,2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

6. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора KCl через мембрану из полистирола его объемная скорость будет равна $5,5 \cdot 10^{-10}$ м³/с? Удельная электропроводность среды $\chi = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Величина ζ -потенциала равна $10 \cdot 10^{-3}$ В.

7. Вычислить величину ζ -потенциала на границе «водный раствор KCl – мембрана из полистирола». В процессе электроосмоса объемная скорость равнялась $15 \cdot 10^{-10}$ м³/сек, сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электропроводность среды $\chi = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

8. Найти объемную скорость электроосмоса, наблюдаемого в системе «водный раствор KCl – мембрана из полистирола, окрашенная жировым коричневым красителем». ζ -потенциал $6 \cdot 10^{-3}$ В, сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электропроводность $\chi = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ · м $^{-1}$, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м ^{2} , диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

9. Построить кривую зависимости величины ζ -потенциала от диаметра пор капилляров кварцевой диафрагмы, пользуясь следующими экспериментальными данными электроосмоса (без поправки на поверхностную проводимость):

Диаметр пор $d \cdot 10^6$, м	3,0	35,0	70	150
Объемная скорость $U \cdot 10^9$, м ^{3} /сек	0,12	0,24	0,34	0,37

Сила тока $I = 0,32 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электропроводность среды $\chi = 1,6 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ · м $^{-1}$, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м ^{2} , диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

10. Пользуясь экспериментальными данными электроосмоса, показать графически, как меняется величина ζ -потенциала на кварцевой мембране с увеличением концентрации раствора KCl:

Концентрация KCl, кмоль/м ^{3}	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Удельная электропроводность среды χ , Ом $^{-1}$ · м $^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	1,05
Объемная скорость U , м ^{3} /сек.	$25 \cdot 10^{-8}$	$17,5 \cdot 10^{-8}$	$14,0 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Сила тока I , А	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Н · с/м ^{2} .

11. Построить кривую изменения ζ -потенциала на границе «кварцевая мембрана – раствор KCl» в зависимости от диаметра пор мембраны. При электроосмосе получены следующие экспериментальные данные (без поправок на поверхностную проводимость):

Диаметр пор $d \cdot 10^6$, м	2,0	5,0	10,0	25,0
Объемная скорость $U \cdot 10^5$, м ^{3} /с	9,5	18,7	27,3	35,5

Сила тока $I = 2 \cdot 10^{-5}$ А, удельная электропроводность среды $\chi = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ · м $^{-1}$, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м ^{2} , диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

12. Вычислить величину потенциала течения E , если через пленку коллодия продавливается водный раствор KCl при $p = 20 \cdot 10^3$ Н/м ^{2} . Удельная электропроводность среды $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ · м $^{-1}$, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · с/м ^{2} ,

ζ -потенциал $6 \cdot 10^{-3}$ В; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

13. Вычислить величину ζ -потенциала на границе «коллоидная мембрана – водный раствор КС1», если при продавливании этого раствора через мембрану под давлением $26,6 \cdot 10^3$ Н/м² потенциал течения E оказался равным $8,8 \cdot 10^{-3}$ В; удельная электропроводность среды $\chi = 13 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · с/м².

14. Найти величину ζ -потенциала на границе «керамический фильтр – водный раствор КС1», если при продавливании раствора при $p = 13,3 \cdot 10^3$ Н/м² потенциал течения E равнялся $2 \cdot 10^{-3}$ В. Удельная электропроводность среды $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м² диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

15. Под каким давлением должен продавливаться раствор КС1 через керамическую мембрану, чтобы потенциал течения E был равен $4 \cdot 10^{-3}$ В. ζ -потенциал равен $3 \cdot 10^{-3}$ В, удельная электропроводность среды $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Н · с/м².

16. Вычислить величину ζ -потенциала на границе керамической мембраны с водным раствором КС1. Раствор продавливается через мембрану при $p = 39,9 \cdot 10^3$ Н/м². Потенциал течения $E = 6 \cdot 10^{-3}$ В, удельная электропроводность среды $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

17. Найти величину ζ -потенциала на границе «мембрана из углекислого бария – 96% раствор этилового спирта». Потенциал течения $E = 0,7$ В, приложенное давление $p = 7,9 \cdot 10^3$ Н/м², удельная электропроводность среды $\chi = 1,10 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, вязкость $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Н · сек/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

18. Какое давление нужно приложить, продавливая через мембрану из углекислого бария 96% этиловый спирт, чтобы при этом потенциал течения E оказался равным 1,98 В? ζ -потенциал равен $54 \cdot 10^{-3}$ В, удельная электропроводность среды $\chi = 1,1 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹ · м⁻¹, вязкость $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Н · сек/м², диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

19. Построить график $E = f(p)$, используя следующие экспериментальные данные: на границе «кварцевая диафрагма – водный раствор NaCl» давление p увеличивалось в следующих интервалах: $50 \cdot 10^2$, $100 \cdot 10^2$, $150 \cdot 10^2$, $200 \cdot 10^2$ и $250 \cdot 10^2$ Н/м². Величина ζ -потенциала равна $8 \cdot 10^{-2}$ В, диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м², удельная электропроводность $\chi = 2,1 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹ · м⁻¹.

20. Вычислить величину потенциала течения E на границе «кварцевая диафрагма – водный раствор NaCl», используя следующие экспериментальные данные: давление, при котором жидкость продавливается через диафрагму $p = 200$ Н/м², ζ -потенциал равен $120 \cdot 10^{-3}$ В, диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Н · сек/м², удельная электропроводность $\chi = 8,0 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹ · м⁻¹.

21. Показать на графике изменение потенциала течения на границе «диафрагма из кварцевого порошка – раствор NaCl» при увеличении концентрации NaCl, пользуясь следующими экспериментальными данными:

Концентрация NaCl, кмоль/м ³	дистиллированная вода	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Удельная электропроводность среды χ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$15,4 \cdot 10^{-3}$
Величина ζ -потенциала $\cdot 10^3$, В	44,0	96,0	108,0	100,0

Вязкость среды $\eta \cdot 10^{-3}$ Н · сек/м², давление $p = 50 \cdot 10^2$ Н/м², диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

22. Найти величину потенциала течения E , используя следующие экспериментальные данные, полученные двумя методами:

1) при электроосмотическом движении водного раствора KCl через мембрану из полистирола объемная скорость U равнялась $0,8 \cdot 10^{-9}$ м³/сек, сила тока $I = 4 \cdot 10^{-4}$ А;

2) для продавливания того же раствора через мембрану приложено давление $p = 20 \cdot 10^3$ Н/м².

23. Рассчитать величину потенциала течения E , пользуясь экспериментальными данными методов электроосмоса и приложенного давления: объемная скорость у водяного раствора NaCl равна $0,6 \cdot 10^{-9}$ м³/сек, сила тока $I = 3,6 \cdot 10^{-4}$ А, давление, при котором раствор продавливался через мембрану, $p = 24 \cdot 10^3$ Н/м².

5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Изучение оптических свойств коллоидных систем связано с практической задачей определения дисперсности и концентрации дисперсной фазы.

Как и молекулярные растворы, коллоидные системы поглощают и преломляют свет. Вместе с этим у них особенно ярко проявляется способность к светорассеянию (опалесценции). Объясняется эта их характерная особенность соизмеримостью размеров коллоидных частиц с длиной световых волн видимой части спектра: $2r = \lambda$. Теория светорассеяния разработана Рэлеем. Закон Рэля устанавливает зависимость интенсивности опалесценции от размера частиц, концентрации и показателей преломления (при $r < \lambda$):

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (5.1)$$

где I_0 – интенсивность падающего света, ν – частичная концентрация (число частиц в 1 м^3); V – объем каждой частицы (м^3); n и n_0 – показатели преломления, соответственно, дисперсной фазы и среды; λ – длина волны падающего света.

Уравнение Рэля можно записать в ином виде:

$$\frac{I}{I_0} = K \frac{cr^3}{\lambda^4}. \quad (5.2)$$

Чтобы ввести в уравнение концентрацию c , умножаем произведение νV на плотность вещества ρ :

$$C = \nu V \rho \text{ (кг/м}^3\text{)}. \quad (5.3)$$

Объем частицы V в уравнении заменяем на $4/3 \pi r^3$. Все постоянные величины, включая и ρ , объединяются в константу K .

Отсюда следует, что отношение интенсивности рассеянного света к интенсивности падающего света, получившее название мутности и обозначаемое τ , пропорционально концентрации диспергированного вещества и радиусу его частиц. В определенной области концентраций зависимость $\tau = f(c)$ является линейной.

Одним из первых методов исследования коллоидных растворов, основанных на их опалесценции, является ультрамикроскопия. С помощью

ультрамикроскопа Зигмонди можно подсчитать число частиц v в определенном объеме золя W (берут среднее число из сотен подсчетов). Если cW – масса частиц, видимых в объеме W , то масса одной частицы равна

$$m = \frac{cW}{v}, \quad (5.4)$$

принимая форму частиц за шарообразную, легко рассчитать радиус частицы r :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cW}{4\pi v\rho}}, \quad (5.5)$$

если же частицы имеют форму кубика, то находят длину ребра l :

$$V = \frac{cW}{\rho v}; \quad l = \sqrt[3]{\frac{cW}{\rho v}}, \quad (5.6)$$

где V – объем частицы.

В настоящее время Б. В. Дерягиным и Г. Я. Власенко разработан более точный и удобный метод поточной ультрамикроскопии, о котором уже упоминалось.

Светорассеяние коллоидных растворов измеряется с помощью нефелометров различных систем. В частности, нефелометрия позволяет определять концентрацию или размеры частиц дисперсной фазы. Сущность метода заключается в сравнении мутностей τ_1 и τ_2 двух систем, концентрация (или дисперсность) одной из которых известна. Освещая кюветы с золями равномерно падающим светом и меняя высоту освещенной части зольей h_1 и h_2 , добиваются равенства интенсивности света, рассеянного обоими золями. Тогда справедливо равенство

$$\tau_1 h_1 = \tau_2 h_2, \quad (5.7)$$

т.к. мутность τ пропорциональна концентрации c , то

$$c_1 h_1 = c_2 h_2 \quad (5.8)$$

Основываясь на теории Рэлея, Дебай предложил расчетную формулу, связывающую мутность раствора с размером его частиц:

$$\tau = HcM, \quad (5.9)$$

где c – концентрация (кг/м^3); H – обобщенная константа; M – молекулярный или мицеллярный вес вещества. Уравнение Дебая справедливо для сильно разбавленных растворов.

Опалесценцию можно наблюдать не только в боковом освещении, но также измеряя интенсивность прошедшего света.

При прохождении через систему интенсивность падающего света ослабляется вследствие поглощения или рассеяния, причем согласно закону Ламберта–Бера

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c d}, \quad (5.10)$$

где I – интенсивность прошедшего света; d – толщина поглощающего слоя (м); c – концентрация вещества (кг/м³); ε – индивидуальная константа, зависящая от природы вещества, длины световой волны и не зависящая от концентрации раствора.

Логарифм отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего света называется оптической плотностью системы D_λ :

$$D_\lambda = \lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon c d. \quad (5.11)$$

Применимость закона Ламберта–Бера проверяется графически: зависимость D_λ от концентрации c должна быть линейной. Если система подчиняется этому закону, то, измерив оптическую плотность, можно по калибровочной прямой найти неизвестную концентрацию вещества.

В определенной области концентраций уравнение Ламберта–Бера применимо и к золям. Для этого одно из двух оптических явлений (опалесценция или поглощение света) должно доминировать. Примером могут служить, гидрозолы кубовых и сернистых красителей, органических пигментов и т.д. – ярко окрашенных, но слабо мутных.

Наоборот: белые золи TiO_2 , SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, латексы бесцветны, но мутны. В этом случае D_λ также будет расти с концентрацией линейно, что дает возможность применить оптический метод для определения концентрации зольей. Для определения D_λ служат различные колориметры и фотометры.

Помимо сказанного, для белых зольей Геллер установил зависимость общего вида между оптической плотностью D_λ и длиной волны:

$$D_\lambda = K \lambda^{-\alpha}, \quad (5.12)$$

λ – длина волны падающего света, α – коэффициент, величина которого меняется от 1 до 4 в соответствии с диаметром частиц.

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

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

$$\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^\alpha, \quad (5.13)$$

находят величину α . По α , как было указано, графически определяют размеры частиц.

Пример 1. Исходя из значений оптической плотности $D_{\lambda_1} = 0,023$ и $D_{\lambda_2} = 0,135$, полученных при измерениях с помощью ФЭК (фотоэлектрического колориметра) для следующих значений длин волн: $\lambda_1 = 680 \cdot 10^{-9}$ м и $\lambda_2 = 420 \cdot 10^{-9}$ м, определите средний радиус частиц r у бесцветного гидрозоля мастики.

Решение

Для нахождения радиуса частиц (т.к. гидрозоль не окрашен) можно использовать уравнение

$$D_\lambda = K \lambda^{-\alpha},$$

где K и α – постоянные величины (α – коэффициент, величина которого связана с диаметром частиц). Пользуясь двумя светофильтрами, получают значения D_λ для двух волн, а затем по уравнению

$$\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^\alpha, \text{ т.е. } \frac{0,023}{0,135} = \left(\frac{420 \cdot 10^{-9}}{680 \cdot 10^{-9}} \right)^\alpha,$$

путем логарифмирования определяют α :

$$\alpha = \frac{\lg\left(\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}}\right)}{\lg\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)} = \frac{\lg 0,1704}{\lg 0,6176}.$$

Затем по калибровочной кривой Геллера, т.е. по графику $\alpha = f(d)$ находят размер частиц:

$$a = 12314 / 17907 = 07686 / 02093 = 36722.$$

Задачи

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

2. 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 две частицы. Рассчитать среднюю длину ребра частиц, принимая их форму за кубическую. Концентрация золя $c = 20 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$, плотность серебра $\rho = 10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

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

4. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в прошедшем объеме $W = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ 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.

5. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ 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.

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

7. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ 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 $W = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 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 $n_1 = 1,50$) и н-пентана в воде ($n_2 = 1,36$). 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 ($n_2 = 1,54$) при 293° . Показатель преломления воды $n_0 = 1,33$. Размер частиц и концентрация эмульсий одинаковы.

12. 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 $\lambda_2 = 680 \cdot 10^{-9} \text{ м}$?

13. С помощью нефелометра сравнивались мутности двух гидрозолей 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 высоте 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.

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 $h_2 = 18 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Концентрации стандартного и неизвестного золя равны.

15. Используя экспериментальные значения оптической плотности D_λ для разных длин волн, определить средний радиус частиц, полистирольного латекса.

Указания: 1 При построении логарифмической прямой целесообразно брать логарифм $100 D_\lambda$. 2 Предварительно построить калибровочную прямую Геллера по следующим данным:

Диаметр частиц латекса $d \cdot 10^9$ м	77,0	88,0	95,0	106,7	111,0	119,0
Характеристика дисперсности α	3,82	3,64	3,545	3,30	3,235	3,04
Диаметр частиц латекса $d \cdot 10^9$ м	132,0	139,0	143,0	158,0	167,0	189,0
Характеристика дисперсности α	2,82	2,72	2,66	2,45	2,365	2,14

Экспериментальные данные:

Длина волны $\lambda \cdot 10^9$, м	415	485	527	685
Оптическая плотность латекса D_λ	0,195	0,127	0,099	0,048

16. То же при экспериментальных данных:

Длина волны $\lambda \cdot 10^9$, м	415	485	527	685
Оптическая плотность латекса D_λ	0,474	0,329	0,259	0,133

17. То же при экспериментальных данных:

Длина волны $\lambda \cdot 10^9$, м	415	485	527	685
Оптическая плотность D_λ	0,324	0,215	0,160	0,084

18. То же при экспериментальных данных:

Длина волны $\lambda \cdot 10^9$, м	415	485	527	685
Оптическая плотность D_λ	0,189	0,129	0,104	0,050

19. Исходя из значений оптической плотности $D_\lambda = 0,023$ и $D_\lambda = 0,135$, полученных с помощью фотоэлектрического колориметра ФЭК для длин волн: $\lambda = 680 \cdot 10^{-9}$ м и $\lambda = 420 \cdot 10^{-9}$ м, и используя калибровочную кривую Геллера (см. задачу 15), найти средний радиус частиц гидрозоля латекса.

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

Концентрация золя $c \cdot 10^3$, кг/м	20,0	40,0	60,0	70,0
Оптическая плотность D_λ	0,2	0,38	0,55	0,67

21. 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 $c \cdot 10^3$, кг/м ³	20,0	40,0	60,0	80,0	100	120
Оптическая плотность D_λ	0,15	0,30	0,43	0,60	0,78	0,92

6. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кинетические свойства неструктурированных дисперсных систем и обычных истинных растворов принципиального различия не имеют; разница носит лишь количественный характер. Как молекулы, так и дисперсные частицы находятся в непрерывном тепловом движении, которое применительно к коллоидным системам получило название броуновского движения. Даже сравнительно крупные частицы эмульсий и суспензий совершают постоянные колебательные движения, которые можно наблюдать в микроскоп. Путь частицы, который мы можем экспериментально зафиксировать, не является прямолинейным, т.к. при движении она испытывает толчки со стороны молекул среды, также находящихся в тепловом движении. Поэтому, не меняя своего направления, частица сдвигается то в одну, то в другую сторону, а ее сложный путь характеризуется так называемым средним сдвигом. Для вычисления среднего квадратичного сдвига нужно на произвольно выбранную ось спроектировать все наблюдаемые отклонения частицы, возвести каждую проекцию в квадрат и взять среднюю величину:

$$\bar{X}^2 = \frac{\bar{X}_1^2 + \bar{X}_2^2 + \bar{X}_3^2 + \dots + \bar{X}_n^2}{n}, \quad (6.1)$$

(n – число сдвигов).

Согласно уравнению Эйнштейна, величина среднего сдвига

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}}, \text{ м}, \quad (6.2)$$

где R – газовая постоянная; T – температура (°K); N_A – число Авогадро; r – радиус частицы (м); η – вязкость среды (н·с/м²); τ – время (с).

Диффузией называется процесс выравнивания концентраций по всему объему раствора, происходящий под влиянием броуновского движения. Скорость его характеризуется коэффициентом диффузии D , величина которого по Эйнштейну равна

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (\text{м}^2/\text{с или м}^3/\text{сут.}). \quad (6.3)$$

Уравнения (6.2) и (6.3) имеют практическое значение: по экспериментальным значениям D легко рассчитать средний радиус сферических частиц, а отсюда – молекулярный или мицеллярный вес вещества:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A, \quad (6.4)$$

где ρ – плотность вещества.

Осмотическое давление π (н/м²) разбавленных коллоидных растворов можно найти, пользуясь уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{c}{M} RT, \text{ или } \pi = nRT \text{ (н/м}^2\text{)}, \text{ поскольку } \rightarrow n = \frac{c}{M}, \quad (6.5)$$

где c – концентрация раствора (кг/м³); M – молекулярная масса вещества; n – частичная концентрация системы; R – газовая постоянная; T – температура (°K).

Величина осмотического давления золей значительно меньше осмотического давления истинных растворов. Причиной этого является большая масса коллоидных частиц: при одинаковой массовой концентрации частичная концентрация коллоидной системы всегда меньше, чем у истинного раствора. Для двух систем одинаковой концентрации и равной плотности, но разных радиусов частиц можно написать (частицы принимаются сферическими по форме:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{c}{\frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho}}{\frac{c}{\frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho}} = \frac{r_2^3}{r_1^3}, \quad (6.6)$$

где r_1 и r_2 – радиусы частиц первой и второй системы (м), π_1 и π_2 – соответственно, величина их осмотического давления; ρ – плотность вещества (кг/м³); c – концентрация (кг/м³).

Другой особенностью осмотического давления коллоидных растворов является непостоянство его величины, что объясняется агрегацией, имеющей место в золях. Поэтому метод осмометрии не применяется для определения размера или мицеллярной массы коллоидных частиц.

Если в коллоидной системе сила тяжести будет превалировать над броуновским движением, то частицы начнут оседать. Скорость оседания (седиментации) по закону Стокса:

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} g \quad (\text{м/с}), \quad (6.7)$$

где r – радиус частицы (м); ρ и ρ_0 – соответственно плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды (кг/м^3); g – ускорение силы тяжести (м/с^2); η – вязкость среды (н·с/м^2). Такая зависимость скорости седиментации от размеров частиц положена в основу седиментационного анализа, задачей которого является определение фракционного состава порошков. Заменяя скорость оседания и отношением пути h , пройденного частицей, ко времени τ : $u = h/\tau$ (м/с) и объединив постоянные величины в константу K , запишем закон Стокса в таком виде:

$$r^2 = K \frac{h}{\tau}. \quad (6.8)$$

Для наблюдения за оседанием суспензии обычно применяют седиментационные весы Н. А. Фигуровского или торзионные весы (метод Н.Н Цюрупы). На основании экспериментальных данных строят кривую седиментации в координатах $Q = f(\tau)$ (рис. 6.1).

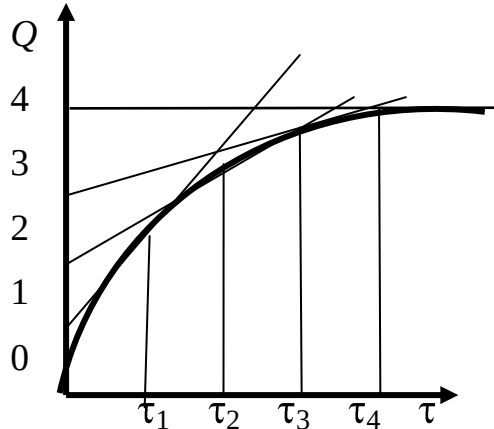


Рис. 6.1

Q – количество суспензии (выраженное в процентах к общему количеству порошка), осевшей за время τ . Разбив кривую касательными на несколько участков и опустив из каждой точки касания перпендикуляр на ось абсцисс, можно соответственно каждому отрезку времени τ рассчитать с помощью закона Стокса радиус частиц:

$$r_1 = \sqrt{\frac{Kh}{\tau_1}}, \quad r_2 = \sqrt{\frac{Kh}{\tau_2}} \text{ и т. д.} \quad (6.9)$$

Отрезок между касательными 1–2, очевидно, соответствует количеству вещества, осевшему за промежуток времени $\tau_2 - \tau_1$ и содержащему частицы радиусов от r_1 до r_2 отрезок 2–3, соответствующий количеству вещества, осевшему за время $\tau_3 - \tau_2$ и содержащему частицы радиусов от r_2 до r_3 и т.д. Приняв величину отрезка 0–4 за 100%, находят величину каждого отрезка в процентах: Q_1 , Q_2 , Q_3 и т. д.

Чтобы построить кривую распределения, нужно на оси ординат отложить отношения $\Delta Q / \Delta r$ (Δr – разность между r_2 и r_1 , r_3 и r_2 , r_4 и r_3 и т.д.), а на оси абсцисс – средние значения радиусов:

$$r_{CP1} = \frac{r_1 + r_2}{2}, \quad r_{CP2} = \frac{r_2 + r_3}{2} \text{ и т.д.} \quad (6.10)$$

Описанный метод расчета кривых распределения несложен, однако он не всегда может быть применен из-за трудности графического нанесения касательных.

Более надежным и точным является аналитический метод расчета, предложенный Н. Н. Цюрупой. В этом методе процесс седиментации описывается уравнением

$$Q = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \alpha, \quad (6.11)$$

где Q_m и τ_0 – константы (первая выражена в процентах, вторая – в размерности времени). По экспериментальным данным строят кривую оседания (рис. 6.1), а затем прямую в координатах $\tau / Q = f(\tau)$, по которой находят τ_0 и Q_m (где Q_m – котангенс угла наклона прямой, а τ_0 / Q_m – отрезок, отсекаемый от прямой на оси ординат). Затем константу τ_0 заменяют, используя закон Стокса, эквивалентной ей константой r_0 :

$$r_0^2 = \frac{K}{\tau_0}, \text{ тогда } \alpha = \frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2}. \quad (6.12)$$

Определяют три основных радиуса, характеризующих кривую распределения: $r_{пр}$ – предельный (наименьший); r_n – наивероятнейший, отвечающий максимальному значению $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$, и r_m – максимальный радиус:

$$r_{пр} = r_0 \sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}; \quad r_n = \frac{r_0}{2,24}; \quad r_m = 3r_0. \quad (6.12)$$

После этого, задавшись произвольными значениями радиусов в пределах рассчитанных $r_{пр}$, r_n и r_m , определяют для каждого из них α по уравнению (6.12).

Дифференциальная кривая распределения рассчитывается по уравнению

$$\frac{\Delta Q}{\Delta r} = \frac{4Q_m}{r_0} \alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)}, \quad (6.13)$$

или, заменяя

$$\alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)} \text{ через } \varepsilon, \quad (6.14)$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta r} = \frac{4Q_m}{r_0} \varepsilon. \quad (6.15)$$

Так как ε зависит только от α , то ее можно найти в таблице 6.1, составленной по полученным значениям α .

Таблица 6.1

α	ε	α	ε	α	ε	α	ε	α	ε	α	ε
0,10	0,003	0,26	0,030	0,42	0,087	0,58	0,166	0,74	0,239	0,90	0,243
0,11	0,004	0,27	0,033	0,43	0,091	0,59	0,172	0,75	0,242	0,91	0,236
0,12	0,005	0,28	0,036	0,44	0,095	0,60	0,177	0,76	0,247	0,92	0,231
0,13	0,006	0,29	0,039	0,45	0,100	0,61	0,182	0,77	0,250	0,93	0,220
0,14	0,007	0,30	0,041	0,46	0,105	0,62	0,186	0,78	0,253	0,94	0,212
0,15	0,008	0,31	0,045	0,47	0,100	0,63	0,191	0,79	0,254	0,95	0,196
0,16	0,010	0,32	0,048	0,48	0,115	0,64	0,195	0,80	0,256	0,96	0,180
0,17	0,011	0,33	0,051	0,49	0,120	0,65	0,200	0,81	0,257	0,97	0,158
0,18	0,013	0,34	0,055	0,50	0,125	0,66	0,204	0,82	0,259	0,98	0,134
0,19	0,014	0,35	0,058	0,51	0,130	0,67	0,209	0,83	0,260	0,99	0,097
0,20	0,016	0,36	0,062	0,52	0,135	0,68	0,213	0,84	0,258		
0,21	0,018	0,37	0,066	0,53	0,140	0,69	0,218	0,85	0,257		
0,22	0,020	0,38	0,071	0,54	0,145	0,70	0,225	0,86	0,256		
0,23	0,022	0,39	0,076	0,55	0,155	0,71	0,226	0,87	0,253		
0,24	0,024	0,40	0,079	0,56	0,156	0,72	0,234	0,88	0,250		
0,25	0,027	0,41	0,083	0,57	0,161	0,73	0,238	0,89	0,246		

Дифференциальная кривая строится в координатах $\frac{\Delta Q}{\Delta r} = f(r)$ (рис. 6.2).

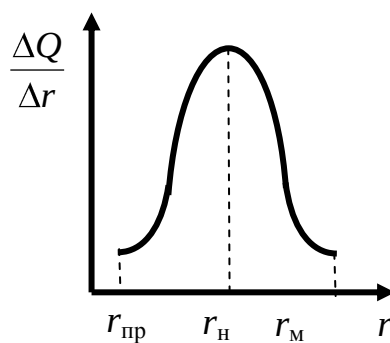


Рис. 6.2

Если частицы очень малы и не оседают в гравитационном поле, то седиментационный анализ проводят с помощью центрифуг. Для центробежного поля закон Стокса, записанный относительно радиуса, имеет вид

$$r^2 = \frac{9}{2} \frac{\eta}{w^2 \Delta \rho} \frac{\ln \frac{h+x}{x}}{t}, \quad (6.16)$$

или, выражая угловую скорость $w = \frac{4\pi n}{60}$ через число оборотов центрифуги, получим

$$r^2 = \frac{9}{2} \frac{\eta}{\Delta \rho \pi^2 n^2} \frac{\ln \frac{h+x}{x}}{t} = K \frac{\ln \frac{h+x}{x}}{t} (\text{м}^2), \quad (6.17)$$

где h – расстояние от поверхности жидкости до плоскости наблюдения – дна чашечки центрифуги (м) (рис. 6.3); x – расстояние от оси вращения центрифуги до поверхности жидкости (м); t – время центрифугирования (с).

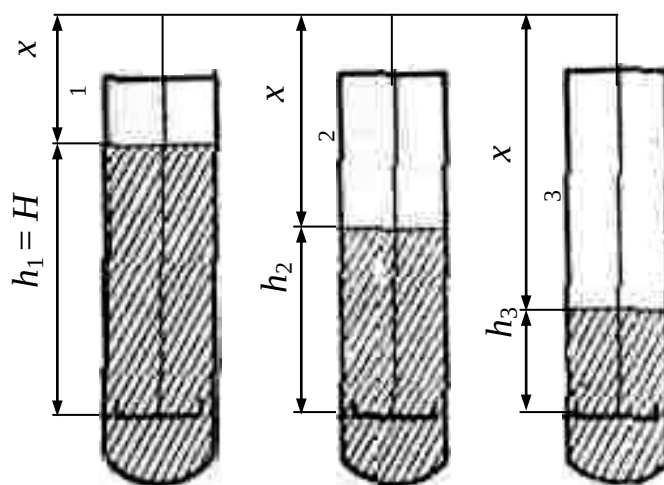


Рис. 6.3

Задаваясь различными промежутками времени центрифугирования t и определяя экспериментально изменение привеса вещества P , можно рассчитать радиус частиц и построить кривую распределения. Однако в настоящее время пользуются несколько измененной методикой эксперимента, чтобы избежать трудностей, возникающих при введении поправок на время разгона и остановки центрифуги: при постоянном времени центрифугирования t меняют величину седиментационного столба h – в каждую из центрифужных пробирок помещают различный объем суспензии (рис. 6.3).

Ход расчета рекомендуется проводить в такой последовательности: сначала рассчитывают радиусы частиц, пользуясь уравнением (6.17). Затем определяют время оседания этих частиц с максимальной высоты H :

$$\tau = K \frac{\lg \frac{H+x}{x}}{r^2} \text{ с} \quad (6.18)$$

и, соответственно, приводят к максимальной высоте H количество выпавшего вещества P (величина P определяется взвешиванием чашечек с осадком):

$$P_1 = \frac{H}{h} P \text{ кг} . \quad (6.19)$$

Количество выпавшего вещества, выраженное в процентах, находится как

$$Q = \frac{P_1}{P_k} \cdot 100\% . \quad (6.20)$$

P_k – максимальное количество вещества, выпавшее ко времени полного оседания («конечное» количество). Его рассчитывают, исходя из концентрации суспензии, объема седиментационного столба и разности плотностей твердой фазы и жидкой среды. После этого строят кривую оседания в координатах $Q = f(r)$ аналогично кривой оседания суспензии в гравитационном поле и рассчитывают кривую распределения.

Пример 1

Определите коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг $\bar{X}$ частицы гидрозоля за время $\tau = 10$ с, $T = 293^\circ\text{K}$, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па · с, $r = 50$ нм.

Решение

Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна: $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$.

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Коэффициент диффузии и средний сдвиг частицы связаны уравнением Эйнштейна–Смолуховского: $\bar{X}^2 = 2D\tau$.

Тогда среднеквадратичный сдвиг частицы составит

$$\overline{X} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,3 \cdot 10^{-22} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Пример 2

Определите радиус гидрозоль золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте $h = 8,56$ 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

При установлении диффузионно-седиментационного равновесия распределение частиц по высоте рассчитывается по уравнению гипсометрического закона:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = \frac{vg(\rho - \rho_0)h}{KT}.$$

Согласно условию задачи $v = v_0 / e$, тогда $\ln \frac{v_h}{v_0} = -1$. Объем сферической частицы $v = 4/3 \pi r^3$.

Тогда

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

Задачи

1. Найти средний сдвиг частиц дыма хлористого аммония с радиусом $r = 10^{-6}$ м при 273° за время $\tau = 5$ с. Вязкость воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$. Как изменится сдвиг, если радиус частиц дыма 10^{-7} м?

2. Вычислить величину среднего сдвига коллоидных частиц гидрозоля гидрата окиси железа при 293° за время $\tau = 4$ с, если радиус частиц $r = 10^{-8}$ м, вязкость воды $\eta = 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{сек/м}^2$.

3. Найти отношение величин среднего сдвига частиц с радиусами $r_1 = 2 \cdot 10^{-9}$ м; $r_2 = 8 \cdot 10^{-7}$ м

4. Вычислить средний сдвиг частиц эмульсии с радиусом $r = 6,5 \cdot 10^{-6}$ м за время $\tau = 1$ сек; вязкость среды $\eta = 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{сек/м}^2$, температура $T = 288^\circ$.

5. Вычислить коэффициент диффузии частиц золя сернистого мышьяка с радиусом частиц $r = 20 \cdot 10^{-9}$ м, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м², температура $T = 288^\circ$.

6. Найти коэффициент диффузии частиц высокодисперсной фракции суспензии глины в воде при радиусе порядка 10^{-7} м. Вязкость среды $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м², температура $T = 313^\circ$.

7. Вычислить коэффициент диффузии частиц дыма окиси цинка при радиусе $r = 2 \cdot 10^{-6}$ м и вязкости воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Н·сек/м², температура $T = 283^\circ$.

8. Вычислить коэффициент диффузии частиц высокодисперсного аэрозоля с радиусом частиц $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м при $T = 293^\circ$. Вязкость воздуха $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Н·сек/м².

9. С какой скоростью будут оседать капли водяного тумана с радиусами частиц $r_1 = 10^{-4}$ м, $r_2 = 10^{-6}$ м? Вязкость воздуха $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Н·сек/м². Величиной плотности воздуха пренебречь.

10. Вычислить скорость оседания аэрозоля хлористого аммония (плотность $\rho = 1,5 \cdot 10^3$ кг/м³) с частицами радиуса $r = 5 \cdot 10^{-7}$ м. Вязкость воздуха $\eta = 1,76 \cdot 10^{-5}$ Н·сек/м². Величиной плотности воздуха пренебречь.

11. Найти скорость оседания частиц суспензии каолина в воде при 288° . Радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-6}$ м, плотность каолина $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость воды $\eta = 1,14 \cdot 10^{-3}$ Н·сек/м².

12. Найти величину коэффициента диффузии мицелл мыла в воде при 313° и среднем радиусе мицелл $r = 125 \cdot 10^{-10}$ м. Вязкость воды $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м², постоянная Больцмана $k = 1,33 \cdot 10^{-23}$ Дж/град.

13. Показать изменение величины коэффициента диффузии частиц красителя метиленового 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 $T = 298^\circ$, $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м², постоянная Больцмана $k = 1,33 \cdot 10^{-23}$ Дж/град.

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

$T, ^\circ\text{K}$	Средний радиус частиц $r \cdot 10^{-10}, \text{ м}$	Вязкость воды $\eta \cdot 10^4, \text{ Н·с/м}^2$
298	15,9	8,94
308	11,95	7,21
333	9,75	4,70
353	8,51	3,56

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

16. Определить осмотическое давление гидрозоля золота концентрации $c = 2 \text{ кг/м}^3$ с диаметром частиц $d = 6 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ и плотностью $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, температура $T = 293^\circ$.

17. 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.

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

19. Рассчитать и сравнить осмотическое давление двух гидрозолей сернистого мышьяка As_2S_3 одинаковой концентрации и различной дисперсности: $r_1 = 30 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, $r_2 = 55 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

20. Пользуясь экспериментальными данными седиментационного анализа молотого песка в воде, проведенного с помощью торзионных весов, определить постоянные Q_m и r_0 и три основных радиуса r_n , $r_{пр}$ и r_m :

Время τ_1 , с	120	360	600	960	1200	1600	1800
Количество осевшей суспензии Q , %	32,9	55,2	73,0	86,5	92,3	98,0	100,0

Плотность дисперсной фазы $\rho = 2,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность среды $\rho_0 = 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н·с/м}^2$, высота $h = 1 \cdot 10^{-1} \text{ м}$.

21. Пользуясь данными задачи 20, рассчитать и построить дифференциальную кривую распределения частиц суспензии по радиусам.

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

Время оседания τ , сек	60	300	600	1200	1500	1800
Количество осевшей суспензии Q , %	15	54	76	88	92	100

Плотность дисперсной фазы $\rho = 2,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1,02 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость среды $\eta = 4,43 \cdot 10^{-3} \text{ Н·сек/м}^2$, высота $h = 1 \cdot 10^{-1} \text{ м}$.

23. Пользуясь экспериментальными данными, определить графически постоянные Q_m и τ_0 уравнения седиментации и построить рассчитанную кривую оседания суспензии вольского песка в трансформаторном масле для следующих интервалов времени τ : 120, 360, 720, 1080, 1440, 2160, 3240 и 4300 с:

Время оседания τ , с	60	180	300	600	900	1200	1800
Масса осевшей суспензии $P \cdot 10^6$, кг	23,0	61,0	83,5	109,0	121,0	138,0	147,0

За 100% принять $P = 147 \cdot 10^{-6}$ кг.

24. Пользуясь графическим методом, найти постоянные Q_m и τ_0 и, рассчитав по уравнению седиментации, построить кривую оседания песка в анилине для следующих интервалов времени τ : 180, 720, 1080, 1500, 1800 и 3600 с. Для построения прямой использовать следующие данные:

Время оседания τ , с	60	300	600	1200	1800	3000	4200
Количество осевшей суспензии Q , %	12,9	55,2	73,0	86,5	92,3	98,0	100

25. Используя данные задачи 4, рассчитать и построить кривую распределения суспензии песка в анилине. Плотность песка $\rho = 2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность анилина $\rho = 1,02 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость анилина $\eta = 4,43 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², высота $h = 0,12$ м.

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

Время оседания τ , 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 $\rho = 3,82 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 0,87 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta = 0,79 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², высота $h = 11 \cdot 10^{-2}$ м.

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

Время оседания τ , 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/м³, плотность среды $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $\eta = 0,33 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², высота $h = 10 \cdot 10^{-2}$ м.

28. Используя экспериментальные данные седиментации молотого Вольского песка в воде, построить дифференциальную кривую распределения по радиусам:

Время оседания τ сек	60	90	120	180	300	600	900	1800
Количество осевшей суспензии Q , %	42	55	61	73	80	94	97	100

Плотность песка $\rho = 2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², высота $h = 11 \cdot 10^{-2}$ м.

29. Построить кривую оседания в координатах $Q = f(\tau)$ и определить константы Q_m и τ_0 , пользуясь экспериментальными данными седиментации в

центробежном поле пигмента голубого фталоцианинового в воде; число оборотов центрифуги $n = 3000$ об/мин, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·сек/м², плотность пигмента $\rho = 1,6 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Максимальная высота $H = 6 \cdot 10^{-2}$ м, $P_k = 5 \cdot 10^{-5}$ кг, время центрифугирования $t = 1200$ с:

$h \cdot 10^2$, м	1	2	3	4	5	6	} $h + x = 14 \cdot 10^{-2}$
$x \cdot 10^2$, м	13	12	11	10	9	8	
$P \cdot 10^7$, кг	72,5	113	147	187	202	224	

30. Построить кривую оседания в координатах $Q = f(\tau)$ и найти константы Q_m и τ_0 , используя экспериментальные данные седиментации в центробежном поле пигмента голубого фталоцианинового в водной среде; число оборотов центрифуги $n = 2800$ об/мин, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², плотность пигмента $\rho = 1,6 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Время центрифугирования $t = 600$ с, максимальная высота $H = 6 \cdot 10^{-2}$ м, максимальное количество выпавшего вещества $P_k = 4,8 \cdot 10^{-5}$ кг:

$h \cdot 10^2$, м	1	2	3	4	5	6
$x \cdot 10^2$, м	13	12	11	10	9	8
$P \cdot 10^7$, кг	57,5	87	107	123	133	150

31. По данным задачи 30 построить дифференциальную кривую распределения пигмента по радиусам.

32. Построить кривую оседания в координатах $Q = f(\tau)$, используя экспериментальные данные седиментации в центробежном поле пигмента желтого в водной среде; число оборотов центрифуги $n = 1800$ об/мин, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·сек/м², плотность пигмента $\rho = 1,3 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Время центрифугирования $t = 300$ сек, максимальная высота $H = 6 \cdot 10^{-2}$ м, максимальное количество выпавшего вещества $P_k = 6 \cdot 10^{-5}$ кг:

$h \cdot 10^2$, м	1	2	3	4	5	6	} $h + x = 14 \cdot 10^{-2}$ м
$x \cdot 10^2$, м	13	12	11	10	9	8	
$P \cdot 10^7$, кг	97,3	172	218	264	300	318	

33. Построить кривую оседания пигмента желтого в воде, используя экспериментальные данные седиментации в центробежном поле: число оборотов центрифуги $n = 1600$ об/мин, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², плотность пигмента $\rho = 1,3 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³,

время центрифугирования $t = 180$ с, максимальная высота $H = 6 \cdot 10^{-2}$ м²,
 максимальное количество выпавшего вещества $P_k = 6,3 \cdot 10^{-5}$ кг:

$h \cdot 10^2$, м	1	2	3	4	5	6	} $h + x = 14 \cdot 10^{-2}$ м
$x \cdot 10^2$, м	13	12	11	10	9	8	
$P \cdot 10^7$, кг	87,2	126	156	184	206	234	

7. РАСТВОРЫ ВМС

Характерными признаками коллоидных систем является их микрогетерогенность и термодинамическая неравновесность, что в основном и отличает их от истинных растворов. Однако существуют системы, которые находятся одновременно в состоянии золя и истинного раствора. К таким системам, получившим название полуколлоидных систем, относятся растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) мыл и моющих средств, некоторые красители, дубильные вещества. В растворах ВМС существует равновесие:

истинный раствор $\leftrightarrow$ золь.

Чтобы получить полуколлоид в коллоидном состоянии, достаточно понизить температуру или повысить концентрацию дисперсной фазы.

Концентрация, соответствующая почти полному переходу системы в коллоидную (90% мицелл), называется критической концентрацией мицеллообразования. О возникновении мицелл можно судить по изменению некоторых коллоиднохимических свойств раствора, например по увеличению светорассеяния за счет перехода гомогенной системы в гетерогенную. Поэтому, определив экспериментально величину мутности для ряда концентраций раствора, строят кривую в координатах $\tau = f(c)$ и по резкому подъему кривой находят критическую концентрацию мицеллообразования.

Другим методом определения критической концентрации мицеллообразования является осмометрический метод. Зависимость осмотического коэффициента (f_0) от концентрации истинного раствора изображается монотонно падающей кривой. При переходе раствора в коллоидную систему осмотическое давление резко падает в результате уменьшения числа ионов (молекул) и увеличения количества мицелл. Поэтому также резко будет меняться и величина осмотического коэффициента. На графике $f_0 = f(c)$ точка перехода кривой в прямую, параллельную оси концентраций, и будет соответствовать критической концентрации мицеллообразования.

Критическую концентрацию мицеллообразования определяют также методом солюбилизации. Если в водный концентрированный раствор мыла ввести органические вещества, не растворимые в воде (ароматические углеводороды, некоторые красители и др.), то они начнут растворяться в мицеллах полуколлоида, т.е. солюбилизироваться. Определяя количество солюбилизированного вещества в зависимости от концентрации мыльного раствора, можно экспериментально найти концентрацию мыла, соответст-

вующую заметному увеличению солубилизации, т.е. критическую концентрацию мицеллообразования.

Наиболее распространенным методом определения критической концентрации мицеллообразования для ионогенных полукolloидов является кондуктометрический метод. Известно, что при бесконечном разбавлении эквивалентная электропроводность раствора электролита зависит от подвижности его анионов и катионов. При этом кривая в координатах $\lambda = f(c)$ мало отличается от прямой, идущей почти параллельно оси концентраций.

При замене ионов полукolloидного раствора мицеллами подвижность их уменьшается вследствие увеличения размеров и блокировки части зарядов, поэтому уменьшается и эквивалентная электропроводность раствора. Кривые зависимости λ от c в данном случае будут иметь вид резко падающей кривой. Когда практически все вещество перейдет в мицеллярное состояние, кривая переходит в прямую, параллельную оси концентраций. Точка перегиба кривой соответствует критической концентрации мицеллообразования.

Исследования показали, что введение в полукolloидную систему различных добавок, а также изменение температуры раствора сдвигают величину критической концентрации мицеллообразования. Это имеет большое практическое значение. Мицеллярную массу полукolloидов имеет порядок десятков тысяч. Мицеллярная масса определяют несколькими методами. Так, используя метод Дебая, находят экспериментальное значение мутности для нескольких концентраций раствора полукolloида, затем строят график в координатах $\frac{Hc}{\tau} = f(C)$ и по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, вычисляют мицеллярную массу.

Для растворов полукolloида со сферическими частицами экспериментально определяют коэффициент диффузии D и используют уравнение Эйнштейна (этот метод применяют и для определения молекулярных масс полимеров:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (7.1)$$

по которому находят средний радиус мицеллы. Затем вычисляют величину мицеллярной массы:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N. \quad (7.2)$$

Пример 1

Определите молекулярную массу M синтетического каучука, если известно, что характеристическая вязкость его раствора в хлороформе $[\eta] = 0,0215$, константы уравнения Марка–Хаувинка $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0,56$.

Решение

Для нахождения M используем уравнение Марка–Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где вязкость раствора полимера является характеристической, т.е.

$$\eta = \lim_{C \rightarrow 0} \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{C} \right] = 0,0215 \text{ м}^3/\text{кг},$$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость чистого растворителя-хлороформа; C – концентрация раствора, кг/м³.

Перед тем как приступить к решению задачи, проводим логарифмирование уравнения Марка–Хаувинка:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M,$$

после этого решим его относительно $\lg M$, а затем подставим данные задачи:

$$\lg M = \frac{\lg \eta - \lg K}{\alpha} = \frac{\lg 0,0215 - \lg 1,85 \cdot 10^{-5}}{0,56} = 5,4771.$$

Следовательно, $M = 3 \cdot 10^5 = 300000$.

Расчеты значений M полимеров по методу ультрацентрифугирования обычно проводят по уравнению

$$s_0 = KM^b,$$

где K и b – эмпирические константы; s_0 – константа седиментации в ультрацентрифуге при бесконечном разведении. s_0 находят, используя линейную зависимость между $1/s$ и C – концентрацией полимера путем построения графика (откладывая значения C по его абсциссе, а $1/s$ – по ординате и проводя таким образом полученную прямую до пересечения ее с ординатой, находят $1/s$). Затем уравнение логарифмируют и, подставляя туда известные величины K , b и s_0 , определяют последовательно $\lg M$ и M .

Задачи

1. Определить графически критическую концентрацию мицеллообразования водного раствора некаля, используя экспериментальные данные оптического метода:

Концентрация раствора $c \cdot 10^2$, %	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5
Мутность раствора τ , 10^6 м^{-1}	0,029	0,030	0,035	0,08	0,5
Концентрация раствора $c \cdot 10^2$, %	2,0	2,5	3,0	3,5	
Мутность раствора τ , 10^6 м^{-1}	0,85	1,25	1,50	1,60	

2. Определить графически изменение критической концентрации мицеллообразования водного раствора олеата натрия при введении в него поверхностно-активных алифатических спиртов. Оптическим методом получены следующие экспериментальные данные:

Концентрация гексилового спирта c , кмоль/ м^3	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1,0
Мутность раствора $\tau \cdot 10^6$,	2,0	5,0	40,0	60,0	69,0	65,0	40,0	15,0
Концентрация октилового спирта c , кмоль/ м^3	0,025	0,05	0,06	0,075	0,1	0,2	0,3	
Мутность раствора $\tau \cdot 10^5$, м^{-1}	2,00	10,0	55,0	59,0	56,0	35,1	20,0	

3. С помощью осмометрического метода определить критическую концентрацию мицеллообразования додецилсульфоновой кислоты, используя следующие экспериментальные данные:

Концентрация раствора $c \cdot 10^2$, кмоль/ м^3	0,25	1,0	2,25	4,0	6,25	9,0
Осмотический коэффициент f_0	0,97	0,93	0,44	0,24	0,2	0,15

При построении графика на оси абсцисс удобнее откладывать $\sqrt{c}$.

4. Найти критическую концентрацию мицеллообразования олеата калия в его водном растворе, используя экспериментальные данные осмометрического метода:

Концентрация раствора $c \cdot 10^3$, кмоль/ м^3	1,6	6,4	14,4	25,6	40,0
Осмотический коэффициент f_0	0,9	0,26	0,18	0,13	0,10

(См. указание к задаче 3).

5. Определить мицеллярную массу некаля, используя экспериментальные данные метода светорассеяния:

Концентрация водного раствора некаля c , кг/ м^3	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Мутность раствора $\tau \cdot 10^5$, м^{-1}	0,30	0,45	0,60	0,70	0,72

Постоянная уравнения Дебая $H = 36 \cdot 10^{-12}$.

6. Определить величину мицеллярной массы некаля в его водном растворе, пользуясь экспериментальными данными метода светорассеяния:

Концентрация раствора c , кг/м ³	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
Мутность раствора $t \cdot 10^6$, м ⁻¹	0,30	0,50	0,90	1,20	1,35

Постоянная уравнения Дебая $H = 40 \cdot 10^{-12}$.

7. Определить мицеллярную масу мыла в воде по данным метода светорассеяния:

Концентрация раствора c , кг/м ³	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0
Мутность раствора $\tau \cdot 10^7$, м ⁻¹	1,70	2,68	3,54	3,85	5,09

Постоянная уравнения Дебая $H = 30 \cdot 10^{-12}$.

8. Определить изменение мицеллярной массы сульфанола в его водном растворе при изменении кислотности среды, используя экспериментальные данные метода светорассеяния.

Концентрация раствора c , кг/м ³	Величина $\frac{Hc}{\tau} \cdot 10^5$		
	pH 1,8	pH 6,8	pH 11,8
1,0	0,96	0,74	0,62
2,0	1,04	0,83	0,71
4,0	1,12	0,92	0,82
6,0	1,25	1,04	0,97
8,0	1,32	1,18	1,08

9. Вычислить средний радиус мицелл мыла сферической формы, если величина их коэффициента диффузии D в воде при температуре 313°К равнялась $0,69 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Вязкость среды $\eta = 8 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м².

10. Рассчитать мицеллярную массу диспергатора НФ, приняв форму мицелл за сферическую. Величина их коэффициента диффузии D в воде равняется $1,0 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Плотность вещества $\rho = 1,44 \cdot 10^3$ кг/м³, температура $T = 293^\circ$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

11. Найти мицеллярную массу сульфомыла, считая форму его мицелл шарообразной. Величина коэффициента диффузии D в воде при $T = 295^\circ$ равна $1,246 \cdot 10^{-10}$ м²/с, плотность вещества $\rho = 1,136 \cdot 10^3$ кг/л³, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

8. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

При ламинарном течении жидкостей в капилляре, согласно уравнению Ньютона, сила внутреннего трения F между слоями жидкости определяется градиентом скорости $\frac{du}{dx}$ и коэффициентом внутреннего трения η :

$$F = \eta \frac{du}{dx}. \quad (8.1)$$

Для растворов низкомолекулярных соединений, а также для ряда коллоидных систем коэффициент η при данной температуре и концентрации является величиной постоянной.

Однако под влиянием ряда факторов для коллоидных и полукolloидных систем, а также для растворов высокомолекулярных соединений указанная закономерность часто нарушается.

Это объясняется возникновением в системе внутренней сетчатой структуры, условиями для образования которой являются:

- 1) асимметричная форма мицелл (частиц);
- 2) неполная десольватация частиц дисперсной фазы.

Структурообразование зависит также от строения адсорбционных стабилизирующих слоев, состоящих из дифильных молекул (мыла). В подобных случаях форма коллоидных частиц может не быть асимметричной.

При изучении структурообразования П. А. Ребиндер развил практически важный раздел науки – физико-химическую механику, которая основное внимание уделяет степени измельчения дисперсной фазы, влияющей на создание структур.

Структуры бывают коагуляционные и конденсационные (кристаллизационные). Первые образуются за счет слабых водородных связей или сил Ван-дер-Ваальса, легко разрушаются при механических воздействиях и через некоторое время могут самопроизвольно восстановиться. Это явление получило название тиксотропии. Примером тиксотропных систем могут служить: золи $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и V_2O_5 , суспензии бентонитовых глин, минеральные краски, растворы некоторых полукolloидных и высокомолекулярных соединений и др. Тиксотропные системы обычно проявляют пластичные свойства.

Конденсационные структуры образуются за счет химических связей между частицами, за счет возникающих и срастающихся кристаллов. Такие системы не могут обладать тиксотропными свойствами, они не пластичны, а хрупки (цементы, гели кремневой кислоты).

Одним из методов изучения структур является проверка применимости к системе закона Ньютона или закона Пуазейля. Этот последний характеризует ламинарное течение жидкости по капилляру под действием приложенного давления:

$$\frac{v}{\tau} = \frac{\pi r^4 p}{8\eta l}, \quad (8.2)$$

где $\frac{v}{\tau}$ – объемная скорость течения ($\text{м}^3/\text{с}$); p – приложенное давление (или напряжение на сдвиг) ($\text{н}/\text{м}^2$); r – радиус капилляра (м); l – длина капилляра (м); η – вязкость жидкости ($\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$).

У жидкостей, подчиняющихся закону Пуазейля, зависимость между объемной скоростью течения и давлением должна быть линейной. Механические свойства систем, обусловленные структурой, называют также реологическими (реология – наука о течении или – в более широком смысле – о деформациях под действием нагрузок).

Для структурированных систем, обладающих пластичными свойствами, применяют уравнение Бингама, предполагающее ньютоновское течение системы после разрушения непрочной структуры:

$$p - \theta = \eta \frac{du}{dx}, \quad (8.3)$$

где θ – напряжение на сдвиг, необходимое для начала течения. Реологическая кривая для бингамовского тела показана на рисунке 8.1,а. Для большинства коллоидных систем зависимость деформации от напряжения более сложная, т.к. структура разрушается не сразу, а по мере увеличения p (рис. 8.1,б). Рассмотрим эту кривую подробнее. При малых нагрузках система движется без разрушения структуры (ползучесть). Вязкость η_0 на участке 1 является постоянной величиной η . По достижении напряжения $p = p_1$ в системе начинается разрушение структуры, а величина вязкости становится убывающей величиной. Вязкость на участке 2 называется эффективной вязкостью.

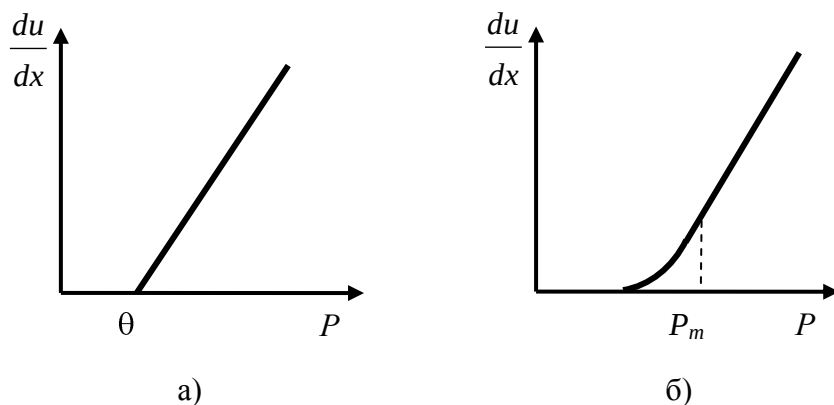


Рис. 8.1 Реологические кривые

При достижении $p = p_m$ структура полностью разрушена. Когда напряжение достигает p_m (предельное напряжение сдвига), структура уже полностью разрушена и вязкость системы становится постоянной величиной, близкой к вязкости дисперсионной среды (участок 3). П. А. Ребиндеру и его сотрудникам удалось исследовать течение структурированных систем при очень небольших нагрузках и получить полную реологическую кривую (рис. 8.2,а). Все сказанное легко показать на графике (рис. 8.2,б). Для реологических исследований слабо структурированных систем применяют капиллярные вискозиметры различных конструкций. Так, с помощью вискозиметра Уббелодде измеряют время течения τ определенного объема жидкости между двумя метками при действии внешнего давления p . Кривые строят в координатах $p, \frac{1}{\tau}$ (величина, пропорциональная объемной скорости $-\frac{v}{\tau}$).

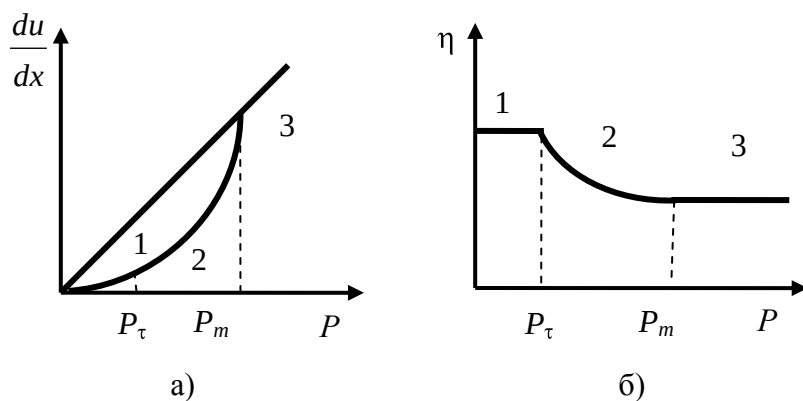


Рис. 8.2 Деформированные кривые

Для концентрированных систем используют ротационные вискозиметры типа прибора Воларовича, состоящие из двух коаксиальных цилиндров (впервые прибор этого типа был сконструирован Ф.Н Шведовым). Исследуемая система помещается между цилиндрами. Под действием приложенного внешнего напряжения p внутренний цилиндр начинает вращаться, причем число оборотов N (об/с) определяется структурно-механическими свойствами системы.

Для исследования структурированных пастообразных систем наиболее часто применяются два метода: конического пластометра и тангенциального смещения пластинки. Первый метод позволяет характеризовать реологические свойства систем величиной предельного напряжения сдвига p_m . Он очень прост и состоит в измерении глубины погружена конуса h (м) в данную систему под действием постоянной нагрузки (кг). Величина p_m вычисляется по уравнению

$$p_m = K \frac{F}{h^2} \quad \text{кг/м}^2, \quad (8.4)$$

где K – константа прибора.

Принцип метода тангенциального смещения пластинки заключается в определении усилия, необходимого для смещения пластинки, погруженной в исследуемую систему. Предельное напряжение на сдвиг p_m рассчитывается с помощью уравнения

$$P_m = \frac{F}{2S}, \quad (8.5)$$

где F – величина усилия (кг); S – боковая поверхность пластинки (м^2).

Степень структурирования, а следовательно и величина p_m , зависят от многих факторов: дисперсности системы, концентрации, температуры, поверхностно-активных добавок и других факторов.

Пример 1

Определить вязкость глицерина, если он из вискозиметра вытекает через капилляр. Радиус капилляра $r = 10^{-3}$ м, длина капилляра $l = 6 \cdot 10^{-2}$ м. Скорость течения $14 \cdot 10^{-10}$ м³/с под давлением $P = 200$ Па.

Решение

Согласно уравнению Пуазейля $\eta = \frac{\pi r^4 P}{8lv}$, где v – объемная скорость течения.

$$\eta = \frac{3,14 \cdot (10^{-3})^4 \cdot 200}{8 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 14 \cdot 10^{-10}} = 0,935 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Пример 2

Рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрии: характеристическая вязкость $[\eta] = 0,15$. Константа уравнения Марка–Хаувинка составляет $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,74$.

Решение

Уравнение Марка–Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$ логарифмируем, откуда

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}, \quad \lg M = \frac{\lg 0,15 - \lg 4,53 \cdot 10^{-5}}{0,74} = 4,75.$$

$$M = 56200.$$

Пример 3

Рассчитайте толщину гидратных оболочек частиц золя диоксида кремния, если экспериментальными методами было установлено, что вязкость 15% золя составит $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а диаметр частиц равен 16 нм. Плотности частиц дисперсной фазы золя и дисперсионной среды, соответственно, 2,7 и 1 г/см³. Вязкость дисперсионной среды 10^{-3} Па·с, коэффициент формы частиц $\alpha = 2,5$.

Решение

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi_2), \text{ следовательно } \varphi_2 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0\alpha}.$$

$$\varphi_2 = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}}{10^{-3} \cdot 2,5} = 0,12$$

$$\varphi = \frac{\frac{c}{\rho}}{\frac{c}{\rho} + \frac{c_{\text{дс}}}{\rho_0}} = \frac{15/2,7}{15/2,7 + (100-15)/1} = 0,06$$

$$\delta = v \left[\frac{\varphi_2}{\varphi}^{\frac{1}{2}} - 1 \right] = \frac{1,6 \cdot 10^{-9}}{2} \cdot \left[\frac{0,12}{0,06}^{\frac{1}{3}} - 1 \right] = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Пример 4

При измерении вязкости раствора 1,4-цис-полиизопрена в толуоле получены с помощью капиллярного вискозиметра следующие данные:

C , г/л	0	1,41	1,91	2,59	3,24	3,89
Время истечения раствора τ , с	171,5	216,1	234	257,3	282,6	308,1

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов. Постройте график зависимости $\eta_{\text{уд}} / c = f(c)$ и определите характеристическую вязкость раствора $[\eta]$ и вискозиметрическую константу Хаггинса K .

Решение

Относительная вязкость определяется как отношение вязкости раствора η к вязкости чистого растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0.$$

Удельная вязкость раствора представляет собой приращение вязкости за счет растворенного вещества, отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}.$$

Согласно уравнению Пуазейля можем записать

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\rho \tau_0}{\rho_0 \tau} \approx \frac{\tau}{\tau_0} \text{ и } \eta_{\text{уд}} = \frac{\tau_0}{\tau} - 1,$$

где ρ и ρ_0 – соответственно, плотность раствора и растворителя; τ и τ_0 – время истечения раствора и растворителя.

Приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}}$ есть отношение удельной вязкости к концентрации раствора c :

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}} / c.$$

Рассчитаем $\eta_{\text{отн}}$, $\eta_{\text{уд}}$ и $\eta_{\text{пр}}$:

c , г/л	1,41	1,94	2,59	3,24	3,89
$\eta_{\text{отн}}$	1,26	1,364	1,5	1,648	1,8
$\eta_{\text{уд}}$	0,26	0,364	0,5	0,648	0,8
$\eta_{\text{уд}} / c = \eta_{\text{пр}}$	0,184	0,188	0,193	0,2	0,226

Строим график в координатах $\eta_{\text{уд}} / c = f(c)$. Экстраполируем (рис. 8.3):

$$\eta = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = 0,173.$$

$\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + K' [\eta]^2 c$ – уравнение Хаггинса (при малых концентрациях).

$$\text{tg} \alpha = K' [\eta]^2 = 0,008 \Rightarrow K' = \frac{0,008}{0,173^2} = 0,267.$$

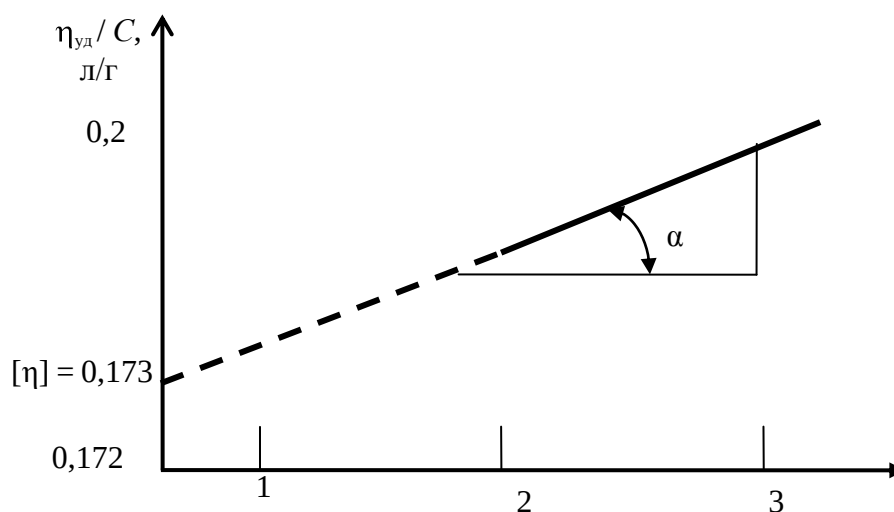


Рис. 8.3 К определению характеристической константы и вискозиметрической константы Хаггинса раствора 1-4-цис-полиизопрена

Задачи

1. Вычислить скорость истечения жидкости из капилляра длиной $l = 5 \cdot 10^{-2}$ м с радиусом сечения $r = 25 \cdot 10^{-5}$ м под давлением $p = 980$ н/м². Вязкость жидкости $\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

2. Какова вязкость глицерина, если из капилляра длиной $l = 6 \cdot 10^{-2}$ м с радиусом сечения $r = 1 \cdot 10^{-3}$ м он вытекает со скоростью $\frac{v}{\tau} = 14 \cdot 10^{-10}$ м/с, под давлением $p = 200$ н/м²?

3. С помощью вискозиметра Воляровича исследована 95% суспензия окиси цинка в органической среде. Построить реологическую кривую в координатах $N = f(p)$ и определить величину предельного напряжения на сдвиг p_m :

Масса груза $P \cdot 10^3$, кг	40,0	44,0	48,0	52,0	56,0	60,0
Число оборотов N , об/с	0,455	0,566	0,675	0,782	0,980	1,00

4. Определить величину предельного напряжения на сдвиг p_m для высококонцентрированной суспензии двуокиси титана в органической среде по следующим экспериментальным данным, полученным с помощью вискозиметра Воларовича (график строить в координатах $N = f(p)$):

Масса груза $P \cdot 10^3$, кг	42,0	46,0	50,0	54,0	58,0	62,0
Число оборотов N , об/с	0,502	0,605	0,708	0,810	0,902	1,036

5. Исследовать структурообразование в концентрированном золе пятиокиси ванадия методом построения реологических кривых в координатах $p(\tau) = f(p)$ и определить величину предельного напряжения на сдвиг p_m , используя экспериментальные данные вискозиметрического метода:

Давление $p \cdot 10$, Н/м ²	10,98	26,18	44,98	72,98	91,58
Время истечения τ , с	101,8	33,8	16,5	8,7	6,3
Давление $p \cdot 10$, Н/м ²	102,88	129,18	138,98	–	–
Время истечения τ , с	5,6	4,5	4,2	–	–

6. Как изменится величина предельного напряжения на сдвиг p_m при увеличении концентрации суспензии охры в воде? При исследовании реологических свойств суспензии с помощью вискозиметра РВ-8 получены следующие экспериментальные данные:

Масса груза $P \cdot 10^3$, кг	Число оборотов (N , об/с) для концентраций суспензий		
	15%	20%	25%
5,0	0,5	0	0
7,0	2,0	0	0
10,0	3,0	0,2	0
12,5	7,0	0,5	0
15,0	9,0	3,2	0
17,5	9,5	4,3	0
20,0	10,0	6,0	0,2
25,0	11,2	10,0	1,0
27,5	11,6	11,0	3,0
30,0	11,8	12,0	4,2
35,0		14,0	6,7
40,0			9,5
45,0			12,0

График строить в координатах $N = f(p)$.

7. При исследовании реологических свойств олеосуспензий методом тангенциального смещения пластинки было определено предельное напряжение на сдвиг $p_m = 354$ Н/м² для 25% суспензии железного сурика. Показать графически, как будет меняться величина p_m в зависимости от

концентрации введенных поверхностно-активных добавок олеиновой кислоты:

Концентрация олеиновой кислоты c , %	0,5	2,0	6,0	20,0
Наибольшее усилие $F_m \cdot 10^2$, Н	2,0	1,2	0,5	0,2

Длина пластинки $a = 0,8 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $b = 0,6 \cdot 10^{-2}$ м.

8. Рассчитать и построить график изменения величины предельного напряжения сдвига в зависимости от концентрации суспензии железного сурика в параксилоле. При использовании метода тангенциального смещения пластинки получены следующие данные:

Концентрация дисперсной фазы c , %	15,0	20,0	22,0	24,0	27,0
Наибольшее усилие $F_m \cdot 10^2$, н	0,28	1,26	2,10	2,38	2,94

Длина пластинки $a = 0,7 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $b = 0,5 \cdot 10^{-2}$ м.

9. Рассчитать и построить график зависимости предельного напряжения на сдвиг агарового студня от концентрации поверхностно-активной добавки – изопропилового спирта. Исследование проводилось методом конического пластометра, при этом получены следующие данные:

Концентрация изопропилового спирта $c \cdot 10^2$, кмоль/м ³	0,0	3,0	6,0	12,0	30,0
Глубина погружения конуса $h \cdot 10^2$, м	1,08	1,34	1,54	1,81	2,03

Величина нагрузки $F = 1 \cdot 10^{-2}$ кг, константа конуса $K = 0,413$.

10. При исследовании влияния дисперсности суспензий на их реологические свойства были приготовлены 30% угольные суспензии в воде с различной удельной поверхностью $S_{уд}$: I $18 \cdot 10^6$ м⁻¹, II $24,2 \cdot 10^5$ м⁻¹, III $30,6 \cdot 10^6$ м⁻¹. Используя экспериментальные данные, полученные с помощью ротационного вискозиметра, построить реологические кривые в координатах $N = f(p)$ и определить изменение предельного напряжения на сдвиг p_m в зависимости от изменения $S_{уд}$:

Масса груза $P \cdot 10^3$, кг	Число оборотов N , об/с		
	I	II	III
5,0	0,2	0,0	0,0
10,0	0,3	0,0	0,0
15,0	1,85	0,2	0,0
20,0	4,3	0,3	0,0
25,0	5,9	0,6	0,2
30,0	6,8	2,0	0,25
35,0	8,0	4,0	0,3
40,0	8,7	5,9	0,5

45,0		7,4	2,4
50,0		8,3	4,0
55,0		8,5	5,8
60,0		8,8	7,0
65,0			7,7
70,0			8,2
75,0			8,5
85,0			8,8

11. При исследовании реологических свойств печатных красок с помощью прибора Вейлера–Ребиндера получены следующие экспериментальные данные:

Восходящая ветвь		Нисходящая ветвь	
Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, н/м ²	Градиент скорости $\frac{d\upsilon}{d\tau}$ с ⁻¹	Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, н/м ²	Градиент скорости $\frac{d\upsilon}{d\tau}$ с ⁻¹
30	15	280	1960
50	40	250	1750
70	100	230	1610
80	150	210	1470
100	380	180	1260
150	870	120	840
200	1340	60	420
220	1540	20	140
240	1680	—	—
260	1830	—	—
300	2100	—	—

12. При определении вязкости суспензий при различных напряжениях получены следующие экспериментальные данные:

Напряжение $P \cdot 10^{-3}$, Н/м ²	0,01	0,0316	0,05	0,1	0,316
Вязкость системы η , Н·с/м ²	$3,16 \cdot 10^4$	$3,16 \cdot 10^4$	$3,16 \cdot 10^4$	$1,26 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$
Напряжение $P \cdot 10^{-3}$, Н/м ²	1,0	3,16	10,0	31,6	100
Вязкость системы η , Н·с/м ²	200	31,6	25,0	15,9	15,9

Построить кривые в координатах $\frac{d\upsilon}{d\tau} = f(p)$ и $\lg \eta = f(\lg p)$, сравнить величины предельного напряжения на сдвиг, соответствующего полному разрушению структуры.

13. При исследовании влияния поверхностно-активных добавок на кристаллизационное структурообразование концентрированных суспензий окиси кальция получены следующие экспериментальные данные (использован метод конического пластометра):

Концентрация сульфитно-спиртовой барды c , %	0	0,14	0,40	0,72	1,44	7,2
Глубина погружения конуса $h \cdot 10^3$ м	2,0	1,64	0,95	0,75	0,63	0,59

Величина нагрузки $F = 1$ кг, константа конуса $K = 0,4$. Построить кривую зависимости величины предельного напряжения на сдвиг p_m от концентрации добавки.

14. Используя экспериментальные данные, полученные с помощью конического пластометра, показать графически влияние добавки поверхностно-активного вещества (глюкозы) на величину предельного напряжения на сдвиг p_m концентрированной суспензии СаО:

Концентрация глюкозы c , %	0	0,4	0,8	1,6	4,0	8,0
Глубина погружения конуса $h \cdot 10^3$, м	2,14	1,25	1,19	0,95	0,85	0,77

Величина нагрузки $F = 1,2$ кг, константа конуса $K = 0,4$.

15. Построить кривые кинетики коагуляционного структурообразования красителя кубового темно-синего в координатах $p_m = f(\tau)$ без добавок и при добавлении диспергатора НФ. Во сколько раз уменьшится величина предельного напряжения на сдвиг при использовании добавки поверхностно-активного вещества (сравнить p_m для $\tau = 5$ ч)? При использовании метода конического пластометра (величина нагрузки $F = 6 \cdot 10^{-2}$ кг, константа $K = 0,5$) получены следующие экспериментальные данные:

Время τ , ч	Глубина погружения конуса $h \cdot 10^2$ (м) в пасту кубового красителя	
	без добавок	с добавкой 3% ПАВ
0,25	2,64	7,7
0,5	2,45	4,5
1,0	2,18	4,2
2,0	2,14	4,1
3,0	2,12	4,0
4,0	2,12	3,9
5,0	2,12	3,9

16. С помощью конического пластометра исследовалось влияние дисперсности пасты красителя кубового зеленого на ее структурообразование; получены следующие экспериментальные данные:

Время τ , ч.	Глубина погружения конуса $h \cdot 10^2$ (м) при радиусе частиц		
	$r = 0,5 - 5 \cdot 10^{-6}$ м	$r = 5 - 10 \cdot 10^{-6}$ м	$r > 10 \cdot 10^{-6}$ м
1	2,44	3,84	4,21
2	2,09	3,14	4,21
3	1,98	3,05	4,10
4	1,92	2,93	4,10
5	1,88	2,88	4,10
6	1,85	2,88	4,10

Величина нагрузки $F = 5 \cdot 10^{-2}$ кг, константа конуса $K = 0,5$. Построить кривые кинетики структурообразования в координатах $p_m = f(\tau)$ и сравнить величины p_m , соответствующие $\tau = 6$ ч.

17. При исследовании влияния ультразвука на реологические свойства гуминовых золь с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие экспериментальные данные:

Напряжение $P \cdot 10^5$, Н/м ²	Скорость истечения золя $1 / \tau$, с ⁻¹	
	I исходный	II озвученный в течение 30 мин
0,25	10	30
0,5	20	60
1,0	50	130
2,0	130	280
3,0	225	440
4,0	302	580
5,0	390	730
6,0	475	870
6,5	510	940

Построить кривые в координатах $p \cdot \tau = f(p)$ и $\frac{1}{\tau} = f(p)$ и сравнить величины предельного напряжения на сдвиг.

18. Пользуясь экспериментальными данными, полученными с помощью ротационного вискозиметра, построить реологические кривые в координатах $\frac{d\upsilon}{d\tau} = f(p)$ для битума, нагретого до 433, 443 и 453°C. Установить зависимость предельного напряжения на сдвиг p_m от температуры:

Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	Градиент скорости $\frac{d\upsilon}{d\tau} \cdot 10^{-1}$ (с ⁻¹) при температуре		
	433	443	453
10	1,0	3,0	15,0
20	3,0	9,0	30,0
30	6,0	16,0	46,0
40	11,0	39,0	59,0
50	17,0	50,0	70,0
60	40,0	60,0	86,0
70	48,0	69,0	100,0
80	54,0	80,0	115,0
90	62,0	88,0	130,0

19. Построить реологическую кривую в координатах $\frac{d\upsilon}{d\tau} = f(p)$ для концентрированной суспензии сажи в вазелиновом масле и определить

величину предельного напряжения на сдвиг p_m , используя экспериментальные данные, полученные при помощи ротационного вискозиметра:

Напряжение $P \cdot 10^{-4}$, Н/м ²	2,5	3,0	3,5	4,5	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Градиент скорости $\frac{d\upsilon}{d\tau}$, с ⁻¹	10	20	49	120	235	310	360	400	500

20. Построить реологические кривые исследуемого жира и установить зависимость величины предельного напряжения на сдвиг p_m от температуры, используя экспериментальные данные, полученные с помощью консистометра Гепплера:

$T = 275^\circ$, напряжение $P \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	9,0	10,0
Скорость течения $\upsilon \cdot 10^{-4}$, м/с	0,2	0,4	0,5	0,8	1,1	1,7	2,7	3,6
$T = 280^\circ$, напряжение $P \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	3,5	4,0	5,0	5,5	6,0	6,7		
Скорость течения $\upsilon \cdot 10^{-4}$, м/с	0,1	0,2	0,8	1,2	2,4	4,2		
$T = 288^\circ$, напряжение $P \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	1,5	1,75	2,0	2,3	2,6	2,7		
Скорость течения $\upsilon \cdot 10^{-4}$, м/с	0,2	0,5	1,0	3,0	4,0	5,0		

21. Показать на графике влияние добавок цетилового спирта на структурообразование водных растворов олеата натрия, используя экспериментальные данные, полученные с помощью капиллярного вискозиметра.

Концентрация цетилового спирта $C_1 = 24 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³.

Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	2,5	5,0	7,5	11,2	15,0	17,5
Скорость истечения $\frac{1}{\tau} \cdot 10^2$ с ⁻¹	0,23	0,45	0,65	1,0	1,35	1,52

Концентрация цетилового спирта $C_2 = 48 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³.

Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	2,5	5,0	7,5	11,0	15,0	17,5
Скорость истечения $\frac{1}{\tau} \cdot 10^2$ с ⁻¹	0,05	0,1	0,2	0,32	0,5	0,58

Концентрация цетилового спирта $C_3 = 71 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³.

Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
Скорость истечения $\frac{1}{\tau} \cdot 10^2$ с ⁻¹	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,235

22. Пользуясь данными задачи 20, построить реологические кривые в координатах $p\tau = f(p)$. Как влияют на структурообразование растворов олеата натрия добавки цетилового спирта?

23. Пользуясь экспериментальными данными, полученными с помощью конического пластометра, рассчитать и построить кривую измене-

ния величины предельного напряжения на сдвиг в зависимости от степени влажности хвалынской глины:

Влажность глины, %	32	35	40	45	52	60
Глубина погружения конуса $h \cdot 10^3$, м	2,45	3,15	3,60	5,12	8,10	11,5

Величина нагрузки $F = 1$ кг, константа конуса $K = 0,66$.

24. При исследовании реологических свойств нефти с помощью вискозиметра Уббелюде получены следующие экспериментальные данные:

Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	40,0
Скорость истечения $\frac{1}{\tau} \cdot 10^2$ с ⁻¹	0,2	1,0	2,2	3,7	5,3	7,0	8,7

Построить кривую в координатах $\pi\tau = f(p)$ и определить, при каком напряжении полностью разрушится структура.

25. Построить реологическую кривую раствора нитроцеллюлозы в ацетоне в координатах $p\tau = f(p)$, пользуясь экспериментальными данными, полученными с помощью вискозиметра Уббелюде:

Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	1,0	2,0	8,0	12,8	16,0	24,0	30,0	40,0
Время истечения раствора τ , с	340,0	159,0	39,0	23,4	17,8	10,8	8,7	6,5

Определить предельное напряжение на сдвиг p_m .

26. Пользуясь экспериментальными данными, полученными с помощью вискозиметра Уббелюде, построить реологические кривые в координатах $p\tau = f(p)$ для растворов этилцеллюлозы различного молекулярного веса в толуоле. Сравнить величину предельного напряжения сдвига p_m .

Напряжение $P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	Время истечения растворов τ (с) при молекулярной массе		
	30,080	46,780	72,160
10,0	735	755	795
20,0	350	360	375
30,0	232	236	246
50,0	138	140	144
70,0	98	99,3	102
80,0	85,7	87,0	89,5
90,0	76,2	77,2	79,3

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Соотношения единиц Международной системы
с единицами других систем и внесистемными, используемыми в химии

Единицы массы

$1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}$	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г}$
$1 \text{ т} = 10^3 \text{ кг}$	$1 \text{ кг} = 10^{-3} \text{ т}$
$1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$	$1 \text{ кг} = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ а. е. м.}$

Единицы силы

$1 \text{ дин} = 10^{-5} \text{ Н}$	$1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин}$
$1 \text{ кГ} = 9,81 \text{ Н}$	$1 \text{ Н} = 0,102 \text{ кГ}$

Единицы работы, энергии, теплоты

$1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж}$	$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}$
$1 \text{ кГм} = 9,81 \text{ Дж}$	$1 \text{ Дж} = 0,102 \text{ кГм}$
$1 \text{ кал} = 4,19 \text{ Дж}$	$1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал}$
$1 \text{ Вт. ч.} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ Дж}$	$1 \text{ Дж} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ Вт. ч.}$
$1 \text{ л.атм} = 1,01 \cdot 10^2 \text{ Дж}$	$1 \text{ Дж} = 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ л.атм}$
$1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$	$1 \text{ Дж} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$
$1 \text{ МэВ} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}$	$1 \text{ Дж} = \pm 6,25 \cdot 10^{12} \text{ МэВ}$

Единицы мощности

$1 \text{ эрг/с} = 10^{-7} \text{ Вт}$	$1 \text{ Вт} = 10^7 \text{ эрг/с}$
$1 \text{ кГм/с} = 9,81 \text{ Вт}$	$1 \text{ Вт} = 0,102 \text{ кГм/с}$
$1 \text{ л. с.} = 736 \text{ Вт}$	$1 \text{ Вт} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ л.с.}$

Единицы давления

$1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Н/м}^2$	$1 \text{ Н/м}^2 = 10 \text{ дин/см}^2$
$1 \text{ кГ/м}^2 = 9,81 \text{ Н/м}^2$	$1 \text{ Н/м}^2 = 0,102 \text{ кГ/м}^2$
$1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$	$1 \text{ Н/м}^2 = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$
$1 \text{ мм рт.ст.} = 133,3 \text{ Н/м}^2$	$1 \text{ Н/м}^2 = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. см.}$
$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Н/м}^2$	$1 \text{ Н/м}^2 = 10^{-5} \text{ бар}$

Таблица 2

Поверхностное натяжение воды σ (на границе с влажным воздухом)

Температура, °C	σ , Н/м 10^3
1	2
0	75,64
5	74,92
10	74,22
1	2
15	73,49
20	72,75
21	72,59
22	72,44
23	72,28
24	72,13
25	71,97
30	71,18
40	69,56
50	67,91
60	66,18
70	64,42
80	62,61

Таблица 3

Вязкость воды

t , °C	η , мПа·с
10	1,3073
15	1,1383
20	1,0020
25	0,8902
30	0,7973

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуков, И. И. Коллоидная химия / И. И. Жуков. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1949. – Т. I: Суспензии. – 324 с.
2. Григоров, О. Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров. – Изд. 2-е. – М. ; Л. : Химия, 1964. – 332 с.
3. Григоров, О. Н. Электрокинетические свойства капиллярных систем / О. Н. Григоров, З. П. Козьмина, А. В. Маркович, Д. А. Фридрихсберг. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1956. – 352 с.
4. Шелудко, А. Коллоидная химия / А. Шелудко. – М. : ИЛ, 1960. – 332 с.
5. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л. : Химия, 1967. – 388 с.
6. Адам, Н. К. Физика и химия поверхностей / Н. К. Адам. – М. ; Л. : Гостехиздат, 1947. – 552 с.
7. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. – М. : ИЛ, 1948. – 849 с.
8. Ильин, Б. В. Природа адсорбционных сил / Б. В. Ильин. – М. ; Л. : Техтеоретиздат, 1952. – 124 с.
9. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции / Я. де Бур ; под ред. В. М. Грязнова ; пер. с англ. – М. : ИЛ, 1962. – 290 с.
10. Ребиндер, П. А. Конспект общего курса коллоидной химии / П. А. Ребиндер. – М. : Изд-во МГУ, 1949. – 112 с.
11. Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л. : Химия, 1970. – 336 с.
12. Фрумкин, А. Н. Кинетика электродных процессов / А. Н. Фрумкин, В. Г. Багоцкий, Б. Н. Кабанов. – М. : Изд-во МГУ, 1952. – 260 с.
13. Кройт, Г. Р. Наука о коллоидах / Г. Р. Кройт. – М. : ИЛ, 1955. – Т. 1. – 538 с.
14. Григоров, О. Н. Электрокинетические явления / О. Н. Григоров. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1973. – 196 с.
15. Песков, Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки / Н. П. Песков. – Изд. 2-е. – М. : Госхимиздат, 1934. – 320 с.
16. Ефремов, И. Ф. Периодические коллоидные структуры / И. Ф. Ефремов. – Л. : Химия, 1971. – 192 с.
17. Зонта, Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонта, К. Штрэнге ; под ред. О. Г. Усырова ; пер. с нем. – Л. : Химия, 1973. – 451 с.
18. Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М. : Знание, 1958. – 64 с.
19. Клейтон, В. Эмульсии / В. Клейтон. – М. : ИЛ, 1950. – 649 с.
20. Фукс, Н. А. Механика аэрозолей / Н. А. Фукс. – М. : Изд-во АН СССР, 1955. – 352 с.
21. Моравец, Г. Макромолекулы в растворе / Г. Моравец. – М. : Мир, 1967. – 398 с.
22. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Госхимиздат, 1968. – 528 с.
23. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1964. – 574 с.
24. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества и моющие средства / А. Шварц, Д. Перри, Дж. Берч. – М. : ИЛ, 1960. – 555 с.
25. Шинода, К. Коллоидные поверхностно-активные вещества / К. Шинода, Б. Накагава, Д. Тамамуси, Т. Исемура. – М. : ИЛ, 1966. – 320 с.
26. Фридрихсберг, Д. Ф. Курс коллоидной химии / Д. Ф. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1974. – 352 с.
27. Щукин, Д. А. Коллоидная химия / Д. А. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелин. – М. : Московский ун-т, 1982. – 352 с.

Учебное издание

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Составитель
КОЛМАКОВ Константин Михайлович

Издание пятое, исправленное и дополненное

Редактор *Ю. В. Коломиец*
Технический редактор *А. Г. Темникова*
Компьютерная верстка *Фафурина Ф. Д.*

Подписано в печать 10.01.2017. Формат 60×84¹/₁₆.

Усл. печ. л. 4,42.

Заказ № 2. Тираж 85.

Издательство ПГУ
Пенза, Красная, 40, т.: 56-47-33

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сборник задач

Пенза
Издательство ПГУ
2017